



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO MESTRADO

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO ÁCIDA DE SISTEMAS
MICROEMULSIONADOS E NANOEMULSIONADOS NA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

ANDREY COSTA DE OLIVEIRA

Orientadora: Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Natal/RN
Setembro/2018

Andrey Costa de Oliveira

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO ÁCIDA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS
E NANOEMULSIONADOS NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Química, na
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Mestre em
Química, sob orientação da Prof^a. Dra.
Tereza de Neuma de Castro Dantas.

Natal/RN

Setembro/2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Andrey Costa de.

Influência da concentração ácida de sistemas microemulsionados e nanoemulsionados na recuperação avançada de petróleo / Andrey Costa de Oliveira. - 2018.

95 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, RN, 2019.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas.

1. Petróleo - Recuperação avançada - Dissertação. 2. Tensoativos - Dissertação. 3. Microemulsões e Nanoemulsões - Dissertação. 4. Ácidos - Dissertação. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.18

OLIVEIRA, Andrey Costa de – Influência da Concentração Ácida de Sistemas Microemulsionados. Dissertação Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química. Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2018.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: Um dos principais motivos que leva ao desenvolvimento de tecnologias para recuperação de petróleo é a alta porcentagem de óleo que permanece no reservatório após as recuperações primária e secundária, e estas não serem mais capazes de recuperá-lo. Nesse trabalho, foram utilizados sistemas microemulsionados e nanoemulsionados ácidos em processos de recuperação avançada. Os sistemas apresentam em sua composição: tensoativo, cotensoativo, querosene e solução ácida com diferentes concentrações. O tensoativo utilizado é comercial e de caráter não iônico. O ácido, por reagir com a rocha carbonática, tende a desobstruir os possíveis poros que ainda se apresentem fechados por determinadas partículas ou até mesmo formar novos canais, aumentando a permeabilidade da rocha. Os sistemas usados divergem entre si na concentração ácida da fase aquosa que compreende valores de 1,5%, 5%, 10% e 15% de HCl. As concentrações que compõem os sistemas foram escolhidas através do diagrama pseudoternário, os sistemas possuem 80% de fase aquosa, 2% de fase óleo, 12% de tensoativo e 6% de cotensoativo. Após escolhido um ponto no diagrama, os sistemas foram todos caracterizados por tensão superficial, viscosidade, capacidade corrosiva, c.m.c., diâmetro de partícula e cinética de reação do ácido com a rocha. Em seguida, foi estudada a eficiência de recuperação de cada sistema em um simulador de reservatório com temperatura e pressão controladas, onde apresentaram as seguintes porcentagens de óleo recuperado: 28%, 39%, 44% e 48% para os sistemas com 1,5%, 5%, 10% e 15% de HCl, respectivamente. Desse modo, concluiu-se que quanto maior a concentração do ácido, mais ele tende a aumentar a permeabilidade da rocha e aumentar a eficiência de recuperação. Por fim, foi obtida uma nanoemulsão a partir da microemulsão mais eficiente (sistema 4) que foi caracterizada da mesma forma que os demais sistemas, e aplicada na recuperação avançada, apresentando 84% de óleo recuperado. Conclui-se que as microemulsões e nanoemulsões ácidas são sistemas eficientes quando aplicadas na recuperação avançada com a vantagem de permear a rocha de forma mais homogênea e diminuir a corrosão dos equipamentos em valores próximos a 60%, constituindo-se uma alternativa para aplicação na área.

Palavras-Chave: tensoativo, microemulsão, nanoemulsão, recuperação avançada, ácido.

ABSTRACT

One of the main reasons that leads to the development of technologies for the oil recovery is the high remaining oil percentage in the well after primary and secondary recovery, and these are no longer able to recover it. In this work, microemulsion systems and acid nanoemulsions will be used in advanced recovery processes. The systems present in its composition: surfactant, co-surfactant, kerosene and acid solution with different concentrations. The used surfactant is commercial and of noionic character. The acid, when reacting with the carbonated rock, tends to open the possible pores that still are closed for certain particles or until forming new canals, increasing the permeability of the rock. The used systems had differed only in the acid concentration in aqueous phase that contained 1.5% of HCl, 5%, 10% and 15%. The concentrations that compose the systems were chosen through the mounted ternary diagram, the systems contain 80% of aqueous phase, 2% of oil phase, 12% of surfactant and 6% of cosurfactant. After to have definitive this point, all the systems were characterized by its superficial tension, viscosity, corrosive capacity, c.m.c., diameter of the particle and speed of reaction between acid and rock. After the this, the efficiency of the recovery of each system in a simulator of the reservoir with controlled temperature and the pressure had been measured, them had presented the following recovered oil percentages: 28%, 39%, 44% and 48% for the systems with 1,5%, 5%, 10% and 15% of HCl, respectively. In this manner, was concluded that how much bigger the concentration of the acid one, plus it tends to increase the permeability of the rock and to increase the recovery efficiency. Finally, was made a nanoemulsion of the microemulsion system more efficient (system 4), it was characterized in the same way that too much systems, presenting 84% of recovered oil. It was concluded that acidic microemulsion and nanoemulsion are efficient systems when applied in the advanced recovery with the advantage of permeating the rock becoming a more homogeneous and reducting the corrosion of the equipments in values up to 60%, constituting an alternative for application in the area.

Keywords: surfactante, microemulsion, nanoemulsion, advanced oil recovery, acid.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho primeiramente a **Deus**, pois sem ele me dando forças para continuar jamais teria chegado onde cheguei.*

*Aos meus pais **Ana Sandra Fonseca da Costa** e **Arlindo Delfino de Oliveira** por todo apoio e por acreditarem sempre no meu potencial, bem como incentivo para continuar.*

*Aos meus tios e padrinhos **Marcílio Medeiros** e **Arlene Delfino** e a minha avó **Raimunda Costa** por me acolherem, pela presença, paciência e conselhos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força, perseverança e coragem que me destes para conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus pais Ana Sandra Fonseca da Costa e Arlindo Delfino de Oliveira pelo apoio pessoal, sempre me encorajando a seguir em frente.

Agradeço especialmente a Professora Tereza Neuma de Castro Dantas por toda sua paciência, comprometimento, colaboração, conselho e orientação neste trabalho, tornando-o realmente possível.

Aos amigos do laboratório de Tecnologia em Tensoativos e do NUPEG por toda compreensão, ensinamentos, colaboração, risadas e apoio.

Ao NUPEG e LTT pela estrutura, sendo possível a elaboração do trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	02
2.	ASPECTOS TEÓRICOS.....	05
2.1.	Considerações gerais sobre o petróleo.....	05
2.2.	Rocha reservatório e suas propriedades.....	06
2.2.1.	Porosidade	06
2.2.2.	Permeabilidade	07
2.2.3.	Saturação de fluídos.....	08
2.2.4.	Molhabilidade	09
2.3.	Reologia.....	09
2.4.	Danos a formação	10
2.4.1.	Danos pelo processo de perfuração	11
2.4.2.	Danos pelo processo de cimentação	12
2.4.3.	Danos pelo processo de produção	12
2.5.	Ácidos na exploração de petróleo.....	12
2.5.1.	Faturamento ácido	12
2.5.2.	Acidificação de matriz.....	13
2.6.	Corrosão	15
2.7.	Métodos de recuperação de petróleo	17
2.7.1.	Método convencional de recuperação	17
2.7.2.	Método avançado de recuperação.....	18
2.7.2.1.	Método térmico	18
2.7.2.2.	Métodos miscíveis	19
2.7.2.3.	Métodos químicos	19
2.8.	Tensoativo	19
2.8.1.	Tensoativos não-iônicos	22
2.8.2.	Tensoativos aniônicos	22
2.8.3.	Tensoativos catiônicos.....	22
2.8.4.	Tensoativos anfóteros	22
2.9.	Emulsões.....	22
2.9.1.	Microemulsões	23
2.9.2.	Nanoemulsões.....	23

2.10.	Sistemas Winsor e diagrama de fases.....	25
3.	ESTADO DA ARTE	28
4.	METODOLOGIA.....	33
4.1.	Obtenção dos diagramas pseudoternários e escolha dos sistemas.....	33
4.2.	Caracterização dos sistemas microemulsionados	34
4.2.1.	Concentração micelar crítica	34
4.2.2.	Diâmetro de partícula e Índice de polidispersão	35
4.2.3.	Reologia.....	35
4.2.4.	Concentração hidrogeniônica	36
4.2.5.	Eficiência de inibição à corrosão.....	36
4.2.6.	Cinética de reação.....	37
4.3.	Obtenção dos plugs de calcário e determinação de porosidade.....	38
4.4.	Determinação do grau API do óleo	40
4.5.	Ensaio de recuperação de petróleo das microemulsões e medida de permeabilidade.	41
4.6.	Obtenção da nanoemulsão	42
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1.	Obtenção dos diagramas pseudoternários e escolha dos pontos de microemulsão	44
5.2.	Análise da tensão superficial em função da diluição dos sistemas.....	47
5.3.	Tensão superficial.....	50
5.4.	Diâmetro de partícula e Índice de polidispersão	50
5.5.	Estudo reológico	51
5.6.	Concentração hidrogeniônica	52
5.7.	Eficiência de inibição à corrosão.....	52
5.8.	Cinética de reação.....	55
5.9.	Porosidade dos plugs	57
5.10.	Permeabilidade dos plugs	57
5.11.	Ensaio de recuperação das microemulsões	58
5.12.	Obtenção da nanoemulsão	65
5.13.	Caracterização da nanoemulsão.....	66
5.14.	Ensaio de recuperação da nanoemulsão	69
6.	CONCLUSÕES.....	74
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação entre porosidade, permeabilidade e conectividade dos poros	07
Figura 2 – Rocha saturada por água, óleo e gás	08
Figura 3 – Comportamento reológicos de fluidos independente do tempo.....	10
Figura 4 – Representação do Dano.....	11
Figura 5 – Tipos de wormholes visualizados através da técnica de neutronografia.....	14
Figura 6 – Atuação do tensoativo como filme protetor	16
Figura 7 – Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.....	16
Figura 8 – Gráfico do aumento da concentração de tensoativo em dado sistema.....	20
Figura 9 – Representação esquemática de micelas diretas e inversas	21
Figura 10 – Representação dos tipos de tensoativos	21
Figura 11 – Emulsões tipo A/O e O/A	23
Figura 12 – Representação da classificação Winsor em diagramas pseudoternários.....	25
Figura 13 – Estrutura do Alkonat L90.....	33
Figura 14 – Tensiômetro Sensadyne	34
Figura 15 – ZetaPlus.....	35
Figura 16 – Potenciostato	36
Figura 17 – Equipamento utilizado para determinação da cinética de reação.....	38
Figura 18 – Moinho de rotação	38
Figura 19 – Representação de um plug de calcário	39
Figura 20 – Representação do porosímetro	39
Figura 21 – Picnômetro	41
Figura 22 – Simulador de reservatório	41
Figura 23 – Diagramas pseudoternários para o sistema: Alkonat L90, n-butanol, querosene, solução de HCl	45
Figura 24 – Relação entre Tensão superficial e Concentração de tensoativo dos sistemas microemulsionados.....	48
Figura 25 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos sistemas microemulsionados	51
Figura 26 - Curvas de Tafel dos sistemas microemulsionados e suas respectivas soluções ácidas (brancos).....	54

Figura 27 – Velocidade de reação dos sistemas microemulsionados e das soluções ácidas ...	55
Figura 28 – Gráficos das eficiências de deslocamento dos sistemas microemulsionados	60
Figura 29 – Plugs de calcário após ataque ácido durante recuperação avançada.....	63
Figura 30 – Nanoemulsão e emulsão.....	66
Figura 31 – Curva de Tafel dos sistemas 4, 5 e solução ácida 15% HCl	68
Figura 30 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento do sistema 4 (12% tensoativo; 6% cotensoativo; 80% FA, 2% FO) e 5 (4% tensoativo; 2% cotensoativo, 93,3% FA; 0,67% FO).....	68
Figura 33 – Cinética de reação da rocha com o Sistema 5 (4% tensoativo; 2% cotensoativo, 93,3% FA; 0,67% FO), sistema 4 (12% tensoativo; 6% cotensoativo; 80% FA, 2% FO) e solução de HCl 15%	69
Figura 34 – Gráfico da eficiência de recuperação da nanoemulsão	70
Figura 35 – Plug V pós ataque ácido na recuperação avançada.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do petróleo de acordo com o °API	05
Tabela 2 – Tensoativos de acordo com o BHL	21
Tabela 3 – Valores da densidade e °API do petróleo utilizado	36
Tabela 4 – Componentes dos sistemas utilizados.....	44
Tabela 5 – Composição básica dos sistemas microemulsionados ácidos.....	47
Tabela 6 – Tensão Superficial e Interfacial dos sistemas microemulsionados.....	50
Tabela 7 – Diâmetros de gotículas e Índices de Polidispersão das microemulsões	50
Tabela 8 – pHs das soluções ácidas e dos sistemas microemulsionados.....	52
Tabela 9 – Eficiência de inibição à corrosão dos sistemas microemulsionados	53
Tabela 10 – Pressão máxima atingida pelas soluções ácidas e sistemas microemulsionados.	57
Tabela 11 – Porosidade dos plugs de calcário	57
Tabela 12 – Permeabilidade dos Plugs analisados	58
Tabela 13 – Saturação dos plugs por água conata (S_{wi}), óleo (S_o) e o total (S_T).....	59
Tabela 14 – Resultados dos ensaios de recuperação dos métodos convencional e avançado para os plugs selecionados.....	62
Tabela 15 – Composição do sistema nanoemulsionado	66
Tabela 16 – Resultado das caracterizações da nanoemulsão (sistema 5)	66
Tabela 17 – Eficiência de recuperação pelos métodos convencional e avançado com nanoemulsão	70

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

É sabido que o petróleo é a principal fonte energética do mundo, devido a isso, sua produção se dá em larga escala. A engenharia de reservatório busca estudar maneiras de se obter esse óleo com o menor custo possível, entretanto, várias são as dificuldades de se chegar a tal objetivo. Um grande problema que se tem em poços petrolíferos é a baixa permeabilidade da rocha. Tal fato pode ocorrer devido a danos na formação, provocados por precipitação e aglomeração de asfaltenos, formação de emulsões rígidas, deposição de minerais, formação de borra e operações mal realizadas (NOBREGA, 2015). Um outro problema, é a alta concentração de óleo retido na rocha, incapaz de ser obtido por métodos naturais.

Baixas permeabilidades são problemas comuns em reservatórios devido à baixa homogeneidade dos tamanhos de poros da rocha, entretanto, existem técnicas capazes de superar esses desafios, favorecendo a produção, estas são as operações de estimulação de poços. Uma dessas técnicas é a acidificação de matriz, que se baseia no bombeio de uma solução ácida na formação com pressão abaixo da pressão de fratura, com o objetivo de solubilizar ou dispersar materiais que estejam obstruindo os canais porosos da rocha ou forçar a formação de novos canais de escoamento, os chamados *wormholes*, ou buraco de minhoca. (TUPÃ, 2011; THOMAS, et al., 2001)

O tipo de reservatório que se faz o uso de ácidos levará a diferenças no uso de produtos que se adequam a rocha reservatório como, por exemplo, em rochas areníticas usa-se misturas de ácidos clorídricos e fluorídricos que promovem a dissolução de minerais como argilas e feldspato, enquanto em rochas carbonáticas o ácido geralmente utilizado é o clorídrico, devido a reação com CaCO_3 da rocha, reação que deve ser controlada para que a solução ácida consiga atingir grandes profundidades até ser consumida (NOBREGA, 2015).

Devido a quantidade de óleo recuperado pelo método natural ser pequena se comparado ao volume total contido no reservatório, se faz necessário o uso de métodos de recuperação para aumentar a produtividade. Existem dois métodos: o convencional (ou secundário) e o avançado (ou terciário). O método avançado é utilizado quando o convencional não apresenta mais eficiência em recuperar o óleo. Ele é dividido em três tipos de métodos, dentre eles o método químico, que será dado enfoque neste trabalho, fazendo uso de sistemas microemulsionados e/ou nanoemulsionados. O tensoativo contido nesses sistemas

tem a capacidade de diminuir as tensões interfaciais entre os fluídos, facilitando o deslocamento e recuperação do óleo quando este é “empurrado” pelo fluído deslocante.

O uso de microemulsões tem sido estudado e utilizado em processos de acidificação de matriz. Segundo NOBREGA (2015), os sistemas microemulsionados retardam a reação entre o ácido e a rocha, fazendo com que o sistema utilizado consiga percorrer mais fundo por entre os poros da rocha, desobstruindo uma maior quantidade de canais, além de reduzir a corrosão dos materiais devido ao filme protetor de tensoativos.

Sabe-se, de acordo com diversos trabalhos e resultados, como por exemplo os de SOUZA (2013) e de SOARES (2012), que tanto microemulsões como nanoemulsões, apresentam elevada eficiência em recuperação de óleo, com isso, unindo esses estudos aos estudos sobre acidificação de matriz, este trabalho propõe estudar o comportamento de sistemas microemulsionados e nanoemulsionados ácidos em processos de recuperação de óleo. Partindo desse princípio, será analisado o quanto a concentração de ácido e de tensoativo influenciam em processos de recuperação, uma vez que são produtos que encarecem o procedimento.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, sendo o Capítulo 1 esta introdução; o Capítulo 2 refere-se aos aspectos teóricos que envolvem o conteúdo abordado em toda a pesquisa; o Capítulo 3, lista trabalhos encontrados na literatura na área pesquisada para essa dissertação; o Capítulo 4 descreve a metodologia experimental utilizada; o Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e as discussões dos mesmos; e o Capítulo 6 apresenta as conclusões finais.

CAPÍTULO 2 – ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Considerações gerais sobre o petróleo

Todo petróleo é composto primordialmente por hidrocarbonetos. Tais substâncias são combinações de carbono e hidrogênio, e no petróleo, também pode ser encontrado oxigênio, nitrogênio e metais pesados. A diferença entre óleos se dá pela quantidade de compostos de enxofre e os tipos e quantidades de hidrocarbonetos encontrados (BRADLEY, et al., 1992)

Dentre os hidrocarbonetos que constituem o petróleo, os mais comuns são: os saturados, aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Os saturados constituem o maior grupo e nele se encontram os alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos) (THOMAS, et al., 2001).

O petróleo pode aparecer em uma fase ou mistura de duas fases em equilíbrio, sendo elas a líquida e gasosa. O que irá determinar sua fase, será sua composição aliado as condições (pressão e temperatura) às quais foi submetido (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006).

A teoria mais aceita para a origem deste óleo é a orgânica, que explica seu surgimento devido a um processo chamando catagênese, onde ocorre a quebra de grandes moléculas orgânicas (lipídeos, proteínas e carboidratos), gerando outros compostos. O reservatório é então formado devido a migração através de poros deste óleo gerado até uma rocha selante, ou capeadora, que impede a continuação desse deslocamento, mantendo-o armazenado (THOMAS, et al., 2001)

Existem diversas maneiras de se classificar o petróleo, a mais simples e mais utilizada é a que considera sua densidade relativa, que determina o °API do óleo, avaliando se este é leve, médio, pesado ou extrapesado, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do petróleo de acordo com o °API

Tipo de óleo	Densidade	°API
Leve	$\leq 0,87$	$\geq 31^\circ$
Médio	$0,87 < p \leq 0,92$	$22^\circ \leq \text{API} < 31^\circ$
Pesado	$0,92 < p \leq 1,00$	$10^\circ \leq \text{API} < 22^\circ$
Extrapesado	$> 1,00$	$< 10^\circ$

Fonte: (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006)

Quanto maior for o °API, mais leve é o óleo e maior o seu valor no mercado, pois ele será mais rico em alcanos. Essa análise é importante pois determina para qual refinaria este óleo será destinado, uma vez que existem refinarias específicas para cada tipo de óleo (SILVA, 2004). O °API pode ser obtido de acordo com a Equação 1.

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5}{densidade} \right) - 131,5 \quad (1)$$

Dentre as aplicações do petróleo, tem-se desde gerar energia até o uso mais nobre, como a fabricação de fármacos, inúmeros polímeros, tintas, pavimentação de estradas, etc. (THOMAS, et al., 2001).

2.2 Rocha reservatório e suas propriedades

As propriedades das rochas reservatório são características que merecem importante destaque, pois constituem fatores decisivos para o estudo do comportamento de reservatórios de petróleo, muitas vezes decidindo a viabilidade de se explorar um poço (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006).

2.2.1 Porosidade

É a capacidade que a rocha possui de absorver e manter fluidos, sendo definida como a razão entre o volume de espaços vazios e o volume da rocha (Equação 2), sendo, geralmente, expresso em percentagem.

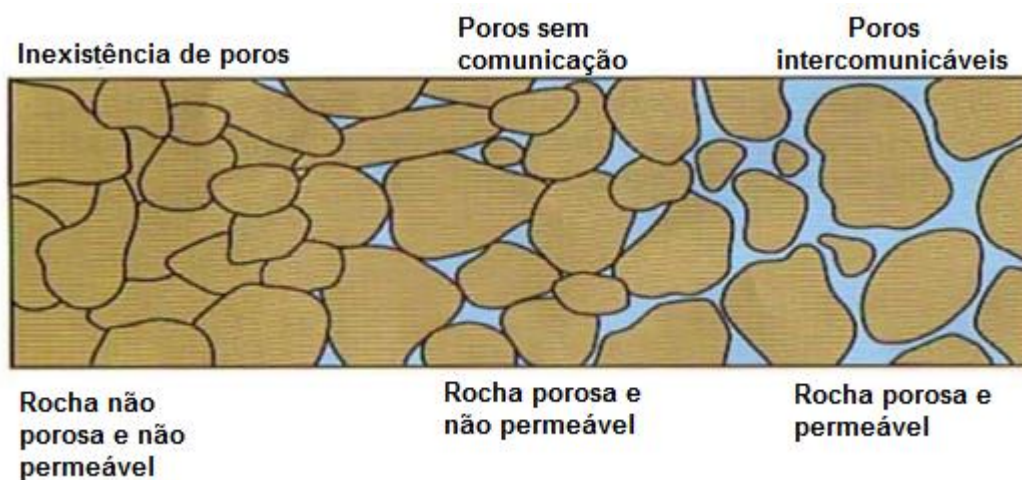
$$\emptyset = \frac{\text{Volume de espaços vazios}}{\text{Volume da rocha}} \times 100\% \quad (2)$$

Segundo DONNEZ (2007), para o ponto de vista da engenharia de reservatório, é necessário distinguir a conectividade dos poros, uma vez que permite o deslocamento do óleo no interior da rocha. A porosidade efetiva é aquela que relaciona os espaços vazios interconectados com o volume total da rocha, já a porosidade absoluta, é aquela que apenas dá a percentagem de espaços vazios.

2.2.2 Permeabilidade

A permeabilidade é uma medida da facilidade que o fluido possui de se mover por entre os poros interconectados no interior da rocha (ROBERTS & ALLEN, 1982). Quanto mais fácil o deslocamento desses fluidos, mais fácil pode ser extraído, sendo um parâmetro de alta importância para a engenharia de reservatório. Tal deslocamento é influenciado pela porosidade, a Figura 1 apresenta a relação entre a existência de poros (porosidade), a interconectividade entre eles e a permeabilidade da rocha.

Figura 1 – Relação entre porosidade, permeabilidade e conectividade dos poros



Fonte: (VIANA, 2017)

Este parâmetro pode ser dividido em permeabilidade absoluta, efetiva e relativa. Tem-se a absoluta quando existe apenas um fluido saturando a rocha e a relativa quando existem dois ou mais fluidos, onde cada um, de acordo com sua saturação na rocha, irá possuir sua própria permeabilidade efetiva. A permeabilidade relativa é utilizada pela engenharia para normalizar dados de permeabilidade, ou seja, dividir todos os valores da permeabilidade efetiva por um mesmo valor de permeabilidade escolhido como base (DONNEZ, 2007).

Henry Darcy foi um pioneiro nos estudos da permeabilidade. Ao investigar o fluxo da água através de filtros de areia, elaborou a Equação 3, que é comumente usada para cálculos de permeabilidade:

$$q = k \cdot \frac{A \cdot \Delta P}{\mu \cdot L} \quad (3)$$

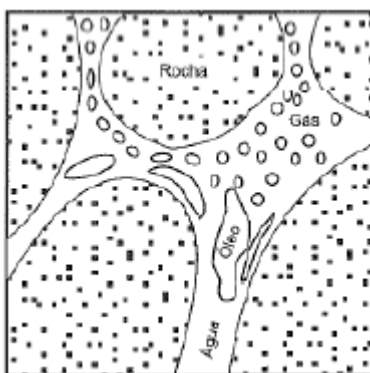
onde “ μ ” é a viscosidade do fluido, “A” a área, “L” o comprimento, “q” a vazão do fluido deslocado e “k” a permeabilidade que é dada em mili-Darcy (mD).

2.2.3 Saturação de fluidos

Além do conhecimento da capacidade de armazenamento e da condução que a rocha possui, outro fator ainda é importante: a saturação da rocha. Os espaços vazios podem ser preenchidos por apenas líquidos, líquidos e gases ou dois ou mais líquidos. A este dar-se o nome de saturação, que é definida como sendo a fração ou a porcentagem do volume de poros ocupadas pelo fluido.

É bastante comum encontrar rochas saturadas com óleo, água e gás, como ilustrado na Figura 2, para tanto, se faz necessário o conhecimento das quantidades de cada fluido, pois definem o valor econômico deste reservatório.

Figura 2 – Rocha saturada por água, óleo e gás



Fonte: (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006)

Para meios porosos com apenas um fluido, a saturação deste será de 100% do volume poroso. Entretanto, quando existem mais de um fluido, cada um terá sua porcentagem individual, que quando somadas, resultam na saturação total (BRADLEY, et al., 1992). A Equação 4 calcula o resultado da porcentagem de cada constituinte presente na rocha reservatório, onde a saturação do fluido (S_f) é determinada pela razão entre o volume do fluido (V_f) e o volume poroso (V_p).

$$S_f(\%) = \frac{V_f}{V_p} \times 100\% \quad (4)$$

2.2.4 Molhabilidade

A molhabilidade trata da tendência de um fluido de aderir a superfície de um sólido na presença de um outro ou outros fluidos imiscíveis. Tal tendência é convenientemente medida através do ângulo de contato. Quando esse ângulo é superior a 90°, diz-se que o líquido menos denso molha preferencialmente o sólido, já quando é inferior a 90°, o líquido mais denso molha preferencialmente o sólido (LUZ, RIBEIRO, & PANDOLFELLI, 2008).

São encontradas rochas que variam sua afinidade entre água e óleo. Aquelas que possuem mais afinidade a água, ou seja, são molháveis a ela, tem mais facilidade de extração do óleo, uma vez que este encontra-se mais livre, em contrapartida, rochas que são molháveis ao óleo apresentam mais dificuldade em sua obtenção, devido a maior resistência ao escoamento (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006).

2.3 Reologia

Reologia é o parâmetro que trata do escoamento dos fluidos, assim tem grande importância na engenharia de reservatório. Tais fluidos são classificados em dois principais grupos, que são os newtonianos e os não-newtonianos.

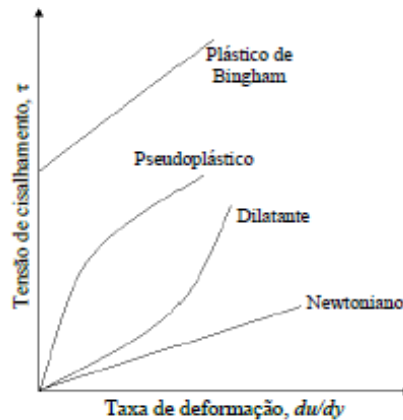
Existem modelos matemáticos que melhor se ajustam ao tipo de fluido em questão. Com respeito a isso, algumas relações empíricas têm sido propostas para modelar a relação entre tensão e taxa de cisalhamento. Os modelos são o de Newton, Bingham, Ostwald de Waale e Herschell-Buckley.

O modelo de Ostwald de Waale (ou de potência) é o que mais vem se ajustando para fluidos microemulsionados utilizados em recuperação avançada de óleo, sendo expresso pela Equação 5, nele, o “K” representa o índice de consistência e o “n” o índice de comportamento, onde a partir desse comportamento, é possível caracterizar o fluido em pseudoplástico, para valores de “n” inferiores a 1, newtoniano, para valores iguais a 1, ou dilatante, para valores superiores a 1 (MACHADO, 2002)

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

O comportamento desses fluidos ao analisar um gráfico da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento é apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Comportamento reológico de fluidos independente do tempo



Fonte: (SOUZA, 2013; FOX & MCDONALD, 1998)

2.4 Danos a formação

Dano a formação é definido como mudanças nas propriedades originais da rocha. Essas mudanças ocorrem devido ao entupimento dos poros por acúmulo de partículas de diferentes tamanhos, oriundas de operações no poço que invadem a formação. Desse modo, reduzem a permeabilidade da rocha, e com isso, também diminuem a capacidade de produção. As partículas maiores que não chegam a penetrar na formação, acumulam-se na parede do poço, formando o reboco (RIBEIRO, 2007).

A análise do dano a formação é feita através do fator de *skin* (*s*), que foi introduzido por EVERDINGEN e HURST em 1953. Eles perceberam que havia uma diferença entre a pressão medida e a do fundo do poço, indicando perda de carga adicional, levando-os a atribuir essa perda de carga a uma zona de permeabilidade reduzida ao redor do poço, que foi chamada de “zona danificada”. O fator de *skin* é apresentado matematicamente na equação de Hawkin’s (Equação 6), onde introduz o conceito de espessura do dano:

$$s = \left(\frac{k}{k_s} - 1 \right) \cdot \ln \frac{r_s}{r_w} \quad (6)$$

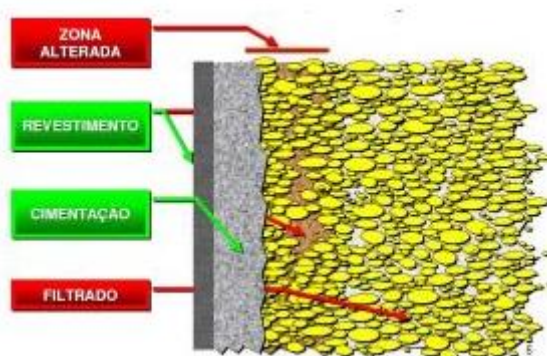
Sendo:

- *s*: fator de *skin*
- *k*: permeabilidade da formação (mD)
- *k_s*: permeabilidade da zona danificada (mD)
- *r_s*: raio da zona danificada (ft)
- *r_w*: raio do poço (ft)

Para valores de *skin* positivos tem poços danificados, ou seja, a permeabilidade k_s é inferior a permeabilidade original da formação (k). Casos com *skins* negativos também podem ser encontrados, e ocorrem em formações fraturadas, já em casos onde o *skin* é nulo, a formação não apresenta danos.

A Figura 4 representa como ocorre os danos. Como pode ser observado, na região marcada como zona alterada, é a zona onde o dano acontece, nesta região houve a penetração de fluidos e estes ali se instalaram, diminuindo a permeabilidade.

Figura 4 – Representação do Dano



Fonte: (ARAUJO, 2012)

Os danos às formações podem ser causados por diversos fatores e operações realizadas no poço, tais como perfuração, cimentação, produção, *workover*, estimulação, entre outros. A análise da causa desse dano é de extrema importância, pois é a partir desta que é feita a escolha do fluido adequado para a operação e o método a ser adotado para contornar o problema (TUPÃ, 2011).

2.4.1 Danos pelo processo de perfuração

Os principais mecanismos causadores de dano no processo de perfuração são a invasão de sólidos de perfuração e a perda de filtrado da lama (ou fluido) de perfuração para a formação. A lama é bombeada com pressão maior que a pressão de formação para evitar que fluidos da formação adentrem o poço, dessa forma, partículas com diâmetros inferiores aos dos poros penetram na rocha. Nos casos em que a lama de perfuração tem como base o óleo ou é constituída por tensoativos, ela pode alterar a molhabilidade da rocha, saindo do molhável a água para o molhável ao óleo, dificultando ainda mais a fluidez dessa substância por entre os poros (RIBEIRO, 2007; NOBREGA, 2015).

No caso em que o dano ocorre devido a invasão de sólidos, os poros podem ser obstruídos por materiais de circulação, particularmente cortadas na perfuração (KALFAYAN, 2008; NOBREGA, 2015).

2.4.2 Danos pelo processo de cimentação

Apesar de não serem muito recorrentes, podem acontecer também pela perda de filtrado. A pasta de cimento com alto valor de pH pode afetar argilas, principalmente em arenitos, e propiciar a migração de sólidos de cimento para a formação, obstruindo os poros e reduzindo a permeabilidade. Essa migração pode ser devido a fraturas naturais encontradas, ou até mesmo por fraturas artificiais, oriundas de altas pressões no reservatório (KALFAYAN, 2008).

2.4.3 Danos pelo processo de produção

Acontece devido a migração de partículas finas, as prováveis produções de areia, de substâncias orgânicas e inorgânicas. Os elementos inorgânicos, além de causar o entupimento dos poros, pode também influenciar na absorção da rocha (KALFAYAN, 2008).

2.5 Ácidos na exploração de petróleo

Os ácidos, na exploração de petróleo, são bastante utilizados em processos de estimulação de poços, sendo processos que visam estimular o reservatório a produzir por meio do aumento da permeabilidade. Nos processos de estimulação, ocorrem um conjunto de atividades que buscam o aprimoramento ou restauração da produção de um poço. O ácido clorídrico (HCl) e o fluorídrico (HF) são os principais ácidos utilizados nesses processos, entretanto, ácidos como o acético (CH_3COOH) e o ácido fórmico (HCOOH) também podem ser encontrados. Existem dois processos de estimulação que faz uso de ácido, são eles: fraturamento ácido e acidificação de matriz (NOBREGA, 2015).

2.5.1 Fraturamento Ácido

O fraturamento ácido faz uso de um fluido ácido atuando em pressões acima da pressão de fratura da rocha, com o intuito de rompê-la. Pode também ser utilizada água ao invés do ácido, o chamado fraturamento hidráulico, porém, se faz necessário um agente de sustentação para evitar que a fratura induzida se feche ao cessar o diferencial de pressão. A

estimulação por fratura não altera a permeabilidade natural das rochas-reservatório, faz aumentar o índice de produtividade dos poços pelas seguintes razões (KALFAYAN, 2008):

- modifica o modelo de fluxo do reservatório para o poço, sendo assim, o fluido passa a percorrer caminhos de menor resistência;
- ultrapassa as zonas onde há danos na formação;
- possibilita atingir uma área do reservatório que esteja mais distante do poço com melhores condições de produção;
- pode interconectar fissuras naturais do reservatório.

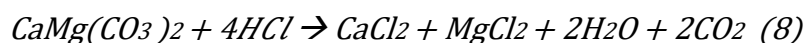
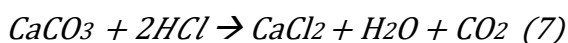
2.5.2 Acidificação de Matriz

Diferente da técnica de fraturamento, a acidificação de matriz utiliza um fluido com pressão inferior à da formação. Essa operação tem o objetivo de remover danos, seja por dissolução de alguns minerais e/ou gerar novos canais de conexão entre os poros, restaurando ou aumentando a permeabilidade, podendo ser aplicada tanto em formações carbonáticas como em areníticas (TUPÃ, 2011).

No caso de formações de arenito, a acidificação visa a dissolução dos detritos que obstruem os poros, para tanto, é necessário que o material seja solúvel em ácido, como argilas finas e partículas de sílica. Desse modo, o procedimento restaura a permeabilidade natural da rocha, sem dissolver a matriz, tendo o HCl e o HF como principais ácidos utilizados

Em formações carbonáticas, a acidificação promove a dissolução da matriz, aumentando a conectividade entre os canais já existentes e até mesmo formando novos. Consequentemente, a permeabilidade aumenta para valores superiores àqueles encontrados naturalmente. A essa formação de novos canais dar-se o nome de *wormholes* (ECONOMIDES & NOLTE, 2000).

Devido as diferenças entre a forma e o tamanho dos poros, a formação dos canais está longe de ser uniforme, com isso, a estrutura pode variar imensamente. Os *wormholes* são formados devido a reação entre a rocha e o ácido (Equações 7 e 8), onde o ácido é consumido e neutralizado pelo carbonato de cálcio (CaCO_3) e, em casos de rochas dolomíticas, o carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), são dissolvidos. Nesse processo, o fluxo de ácido segue a formação do primeiro canal, ramificando-se e aumentando a conexão porosa.

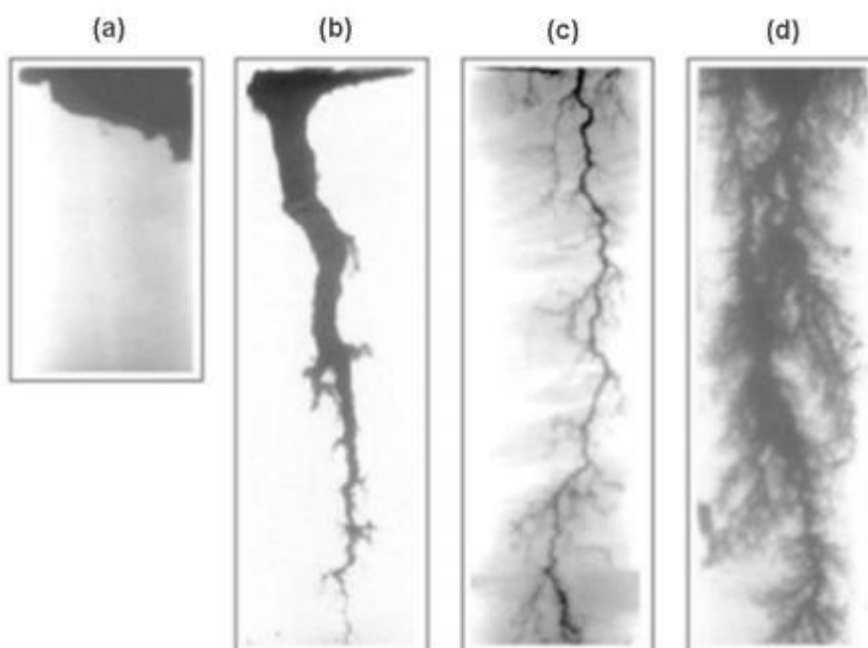


Conforme segue a operação, os *wormholes* tendem a aumentar de tamanho e comprimento até que todo o ácido que flui por ele seja consumido. Segundo SHECHTER (1992), a estrutura dos *wormholes* depende de uma série de fatores, por exemplo:

- Geometria de escoamento
- Vazão de tratamento
- Cinética de reação ácido-rocha
- Taxa de transferência de massa

A Figura 5 mostra os tipos de *wormholes* que podem se formar no processo de acidificação, visualizados através de uma técnica chamada neutrongrafia. A Figura 5 dá quatro exemplos, sendo (a) uma dissolução parcial, (b) um *wormhole* tipo canônico, (c) um *wormhole* tipo dominante e (d) um *wormhole* tipo ramificado (SANTOS & FERREIRA, 2015; MACHADO, 2016).

Figura 5 – Tipos de wormholes visualizados através da técnica de neutrongrafia



Fonte: (SANTOS & FERREIRA, 2015)

Tensoativos são bastante utilizados nesse método para retardar a reação entre o ácido e a rocha, uma vez que se essa reação ocorre de maneira brusca e imediata, o fluído com o objetivo de remover a maior quantidade possível do dano é desperdiçado logo no início, pois reage rapidamente sem percorrer os caminhos mais profundos por entre os poros da rocha (TUPÃ, 2011; AL-ANAZI, NASR-EL-DIN, & SAFWAT, 1998)

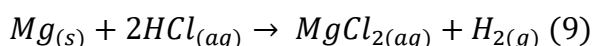
O ácido estando em forma de emulsão, tem seu contato com a rocha reduzido, reagindo mais lentamente, formando canais mais profundos e eliminando danos, além de diminuir o contato entre o ácido e o petróleo, reduzindo, desta forma, a formação de borra (NOBREGA, 2015).

2.6 Corrosão

A corrosão metálica é um processo que ocorre espontaneamente em metais ao reagirem com o meio. Quando este é aquoso, o processo é essencialmente eletroquímico. O processo causa a deterioração do metal para formar compostos que sejam mais estáveis termodinamicamente (ALBERTI, 2004).

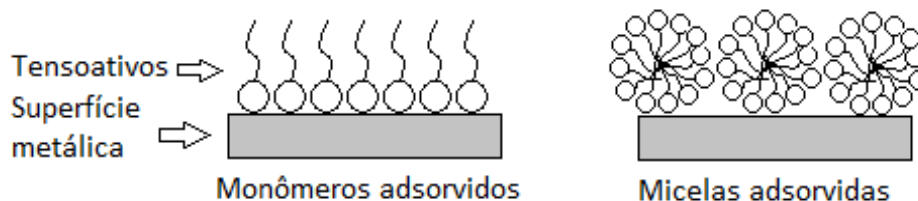
A corrosão é muito comum na indústria petrolífera, uma vez que o petróleo bruto contém também, em sua composição, metais e outras substâncias que levam as colunas de perfuração a uma maior possibilidade de corrosão (MOURA, et al., 2015). Além disso, muitos fluídos de perfuração têm em sua composição ácidos que são necessários em determinadas operações, bem como os processos de estimulação, entretanto, tais fluídos devem ter seu poder de corrosão para com os equipamentos minimizados ao máximo.

Metais não nobres como os que constituem as colunas de perfuração sofrem processos de corrosão, reagindo com substâncias de caráter ácido, uma vez que são mais reativos que o hidrogênio e, assim, deslocam o hidrogênio dos ácidos, formando os cátions H^+ ou H_3O^+ como mostra Equação 9, onde há a oxidação do magnésio (Mg) e redução do íon H^+ :



Uma forma de minimizar tais efeitos é a aplicação de tensoativos no fluido, uma vez que estes têm a capacidade de se adsorver na superfície metálica promovendo a formação de um filme protetor na interface metal-meio corrosivo. Esta adsorção obedece basicamente a duas situações: a primeira é quando a concentração do tensoativo está acima da c.m.c., aderindo à superfície em forma de micelas; a segunda é quando está abaixo da c.m.c. e, se adsorve na forma de monômeros (CAO *et al*, 2006). A Figura 6 ilustra esses tipos de adsorção.

Figura 6 – Atuação do tensoativo como filme protetor

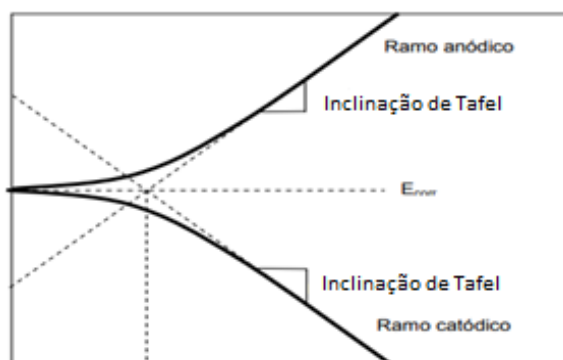


Fonte: Autor

Microemulsões também podem minimizar os efeitos da corrosão. Segundo ROBERTO (2010), sistemas microemulsionados apresentam-se como melhores sistemas interfaciais, uma vez que permitem a alta solubilidade de tensoativos, maiores áreas de contato interfacial devido ao tamanho das microestruturas formadas e mais estabilidade. Nesse contexto, a microemulsão apresenta-se como uma potencial ferramenta para minimizar a corrosão.

Para análises de cinética de corrosão, o diagrama de Tafel apresenta-se como uma boa ferramenta. O diagrama é formado através de duas varreduras distintas, uma para o sentido anódico e outra para o catódico, a partir do potencial de corrosão que é medido para cada sobrepotencial (η) a corrente característica. São criados dois ramos independentes que, à medida que a polarização avança, aproxima-se das retas de Tafel, onde, realizando-se uma extrapolação, é possível obter a corrente de corrosão (ou corrente de troca: i_{corr}). A corrente de corrosão nunca chega a zero, desse modo, a medida que aproxima-se de zero, são geradas duas assíntotas, uma para cada curva de polarização (anódica e catódica), que tendem para o potencial de equilíbrio (E_{eq} ou E_{corr} , que corresponde a i_{corr}), como mostrado na Figura 7 (ALBERTI, 2004).

Figura 7 – Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico



Fonte: (ALBERTI, 2004)

O ponto de intercessão das retas é o ponto de equilíbrio (i_{corr}) que é extrapolado, local onde a sobretensão é zero ($\eta=0$) pela equação de Tafel (Equação 10), uma vez que a corrente anódica ($i_{anódico}$) e catódica ($i_{catódico}$) são iguais, expressas por “i” e iguais a corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = b \cdot \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (10)$$

A eficiência de inibição de corrosão é dada pela relação entre o “ i_{corr} ” de uma solução de referência (ou branco) e o “ i_{corr} ” da amostra analisada. A Equação 11 apresenta essa relação.

$$\eta = \frac{i_{branco} - i_{amostra}}{i_{branco}} \times 100 \quad (11)$$

2.7 Métodos de recuperação do petróleo

Os métodos de recuperação do petróleo são processos que visam a retirada do óleo da rocha reservatório, isto após todo o processo de preparo do poço. São divididos em três métodos, sendo eles: primário, secundário (ou convencional) e terciário (ou avançado).

Os reservatórios podem ou não serem surgentes, ou seja, podem ou não estar sob tamanha pressão, que ao ser retirada a pressão exercida pelo fluido de perfuração (ou lama) a pressão do próprio reservatório expulsa parte do óleo presente na rocha, fazendo-o se deslocar pelo poço e ser coletado na superfície. A expulsão desse óleo por diferencial de pressão entre o reservatório e o poço é característico do método primário de recuperação (BORGES, 2009; ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006)

2.7.1 Método Convencional de Recuperação

A medida que o reservatório envelhece, a pressão necessária capaz de expulsar o óleo da rocha que o faz chegar a superfície, diminui, ao ponto de ser totalmente cessada e incapaz de deslocá-lo. Visto que o óleo obtido dessa forma, por diferencial de pressão (método primário) é uma pequena parcela ou nulo (em casos de poços não surgentes) de todo volume de óleo contido no reservatório, seria grande o desperdício permitir que aquele óleo ali continuasse (VELOSO, 2014). Com isso, surgem os métodos convencionais de recuperação, um processo puramente mecânico, que se baseia na injeção de um fluido no reservatório, por outro poço, chamado poço injetor, com o objetivo de deslocar o óleo retido na rocha em

direção ao poço produtor na medida em que ocupa o espaço deixado pelo óleo deslocado (GREEN & WILLHITE, 1998).

Esse é um método de suma importância, pois, como falado antes, o método primário possui baixa taxa de recuperação, entretanto, o convencional pode superar até 60% do volume de óleo recuperado, mas geralmente apresenta valores entre 30% e 50% (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006).

Os fluidos comumente injetados são água ou gás natural. Essa água, segundo THOMAS et al. (2001), pode ser do subterrâneo, coletada de mananciais, rios e lagos, do mar ou até mesmo a própria água de produção. Independentemente de onde veio, a água passa por um processo de tratamento, de modo a torná-la mais adequada ao reservatório.

2.7.2 Método Avançado de Recuperação

Esse é um método empregado quando o método convencional não se apresenta mais eficiente, caso que ocorre quando o poço encontra-se maduro, ao ponto da água injetada não conseguir deslocar o óleo devido às altas diferenças de tensões entre ambos, fazendo-a tomar caminhos preferenciais e no fim ser produzida apenas a própria água de injeção. Em casos onde o óleo é muito pesado, o método avançado é diretamente utilizado, pulando-se a etapa convencional.

A recuperação avançada tem esse nome devido usar tecnologias mais avançadas para a retirada do óleo. Consiste no uso de substâncias que naturalmente não estiveram em contato com reservatório antes, modificando condições mecânicas de deslocamento. Existem três métodos que dividem a recuperação avançada. Todos os três, uns mais que outros, apresentam altos custos se comparado ao método convencional, e ainda uma menor eficiência, porém quando o óleo residual ainda apresenta volume viável a exploração, é satisfatório, economicamente, continuar a produção (THOMAS, et al., 2001).

2.7.2.1 Método térmico

Pode ser por injeção de fluidos quentes ou por combustão *in-situ*. A injeção de fluídos quentes consiste em aquecer tanto o reservatório quanto o óleo nele existente, de modo a reduzir a viscosidade do petróleo para torná-lo mais fluído. O calor é gerado em superfície e transportado para o reservatório pelo fluido injetado, que usualmente é a água, estando ela em forma líquida ou vapor. É um método bastante utilizado em poços com óleos de alta

viscosidade, ou seja, com baixo °API, pois sofrem mais reduções de viscosidade do que óleos com °API mais alto.

A combustão *in-situ*, diferente da injeção de fluido quente, tem seu calor produzido dentro do reservatório. A técnica consiste em fazer com que uma pequena porção do óleo do reservatório entre em ignição, gerando calor, como qualquer outro processo de combustão, sendo sustentada pela injeção de ar (ROSA, CARVALHO, & XAVIER, 2006).

2.7.2.2 Métodos Miscíveis

Segundo ROSA, CARVALHO e XAVIER (2006), esse método pode ser definido pela ausência da interface entre os fluídos deslocantes e o deslocado. O método em si consiste em reduzir as forças capilares e interfaciais entre os fluídos, causando a chamada *miscibilidade*, possibilitando o deslocamento do óleo, agora misturado, que ao atingir a superfície é separado.

2.7.2.3 Métodos Químicos

Entre os métodos químicos, podem ser consideradas a injeção de solução polimérica, injeção de solução alcalina e injeção de solução micelar. Todos os três modelos de fluídos têm como objetivo interagir quimicamente com os fluidos do reservatório, de modo a facilitar seu deslocamento.

Os polímeros são utilizados para aumentar a viscosidade do fluído de injeção, de modo que consigam deslocar o óleo residual sem tomar caminhos preferenciais, aumentando a eficiência de varrido. Já as soluções alcalinas têm a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, gerando tensoativos *in situ* e reduzindo as tensões entre o fluido deslocante e o deslocado. As soluções micelares têm o mesmo princípio das soluções alcalinas, com a diferença de que o tensoativo pode estar em forma de microemulsão ou nanoemulsão e faz parte do fluído deslocante, o que diminuem as tensões entre os fluídos, aumentando assim o deslocamento do óleo residual (SOARES, 2012; CURBELO, 2006)

2.8 Tensoativos

Definem-se como moléculas, sintéticas ou naturais, capazes de atuar nas interfaces reduzindo as tensões superficial e interfacial, de interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido. Essa capacidade vem de sua estrutura, que é composta por uma parte hidrofílica (polar) e outra hidrofóbica (apolar). Devido a sua dupla polaridade, essas

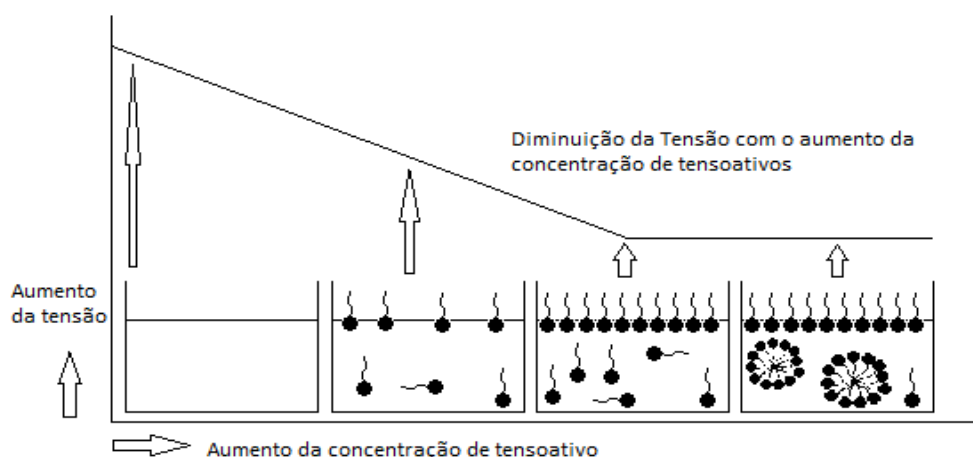
moléculas são capazes de solubilizar-se tanto em meio polar quanto em apolar (GUARACIARA, 2006; HUNTER, 1992).

Cadeias hidrocarbônicas, lineares ou ramificadas, conferem a solubilização em meio apolar, já alguns grupos funcionais tornam polar a outra extremidade do tensoativo. Devido a essas características físico-químicas, essas moléculas apresentam amplo uso na indústria química, e na engenharia de petróleo, como: preparação de fluídos, agentes emulsificantes, quebra de emulsão e recuperação avançada. (SOUZA, 2013).

Uma das propriedades importante dos tensoativos é a sua forma de ação em função da concentração, pois em baixas concentrações, atuam como monômeros nas interfaces ou na superfície da solução, entretanto, ao aumentar a concentração, em determinado momento, a interface/superfície satura, e os tensoativos tendem a ir para o seio da solução e formar micelas. O início da formação das micelas é chamado de concentração micelar crítica (c.m.c). O que faz essa característica ser tão importante, é que em forma de micelas, os tensoativos têm comportamento diferenciado, podendo se adsorver em interfaces ou superfícies.

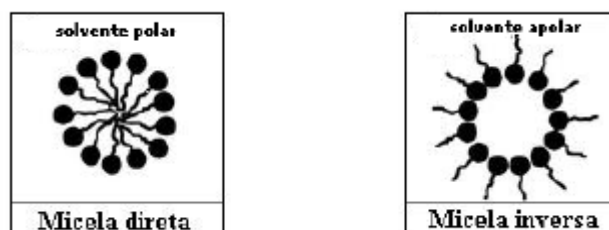
As micelas podem ser de dois tipos, direta ou inversa, que dependerá tanto do tensoativo, como do meio no qual o tensoativo está solubilizado, se for polar (água, por exemplo), então a parte polar do tensoativo estará em contato com o meio externo, enquanto que a parte apolar, estará voltada para o centro da micela, formando a micela direta. No caso da micela inversa, o solvente é apolar e a parte apolar do tensoativo estará voltada para o exterior da micela (GUARACIARA, 2006). A Figura 8 representa a formação de micelas diretas ao aumentar a concentração do tensoativo, e a Figura 9 as estruturas das micelas direta e inversa.

Figura 8 – Gráfico do aumento da concentração de tensoativo em dado sistema



Fonte: (Autor)

Figura 9 – Representação esquemática de micelas diretas e inversas



Fonte: (TUPÃ, 2011)

Outra propriedade importante dos tensoativos é o balanço hidrofílico – lipofílico, ou BHL, que indica a melhor aplicação para o tensoativo em questão. Tensoativos com alto BHL possuem forte influência de sua parte polar, tendo assim mais afinidade a água, o que o torna propício a formar emulsões de óleo em água. No caso contrário, tensoativos com BHL baixos, tendem a formar emulsões água em óleo (NOBREGA, 2015; RHEIN, 2007). A Tabela 2, apresenta algumas aplicações dos tensoativos de acordo com o BHL.

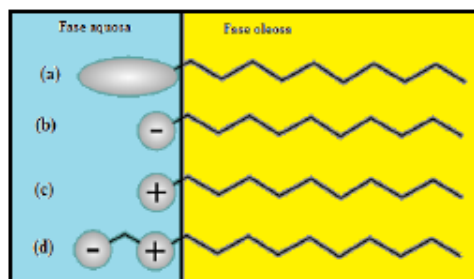
Tabela 2 – Tensoativos de acordo com o BHL

Aplicação	BHL
Emulsificante A/O	3 – 6
Umectante	7 – 9
Emulsificante O/A	8 – 18
Detergente	13 – 16

Fonte: (RHEIN, 2007)

Quanto à classificação, os tensoativos podem ser classificados em função da natureza da cabeça polar, e assim os tensoativos podem ser aniônicos, catiônicos, anfóteros ou não - iônicos (MYERS, 2006). A Figura 10 apresenta os quatro tipos de tensoativos:

Figura 10 – Representação dos tipos de tensoativos: a) não-iônico; b) aniônico; c) catiônico; d) anfótero



Fonte: (TUPÃ, 2011)

2.8.1 Tensoativo não-iônico

Representam os tensoativos que não possuem cargas, não se ionizando quando em contato com a água. Entretanto, a polaridade ainda é garantida por grupos funcionais como os etoxilatos, álcoois de ácido graxo, entre outros (OLIVEIRA, 2015).

2.8.2 Tensoativo aniônico

Este tipo de tensoativo é caracterizado por liberar íons carregados negativamente em solução aquosa. Os sabões, compostos sulfonados e fosfatados são exemplos desse tipo de tensoativo (MYERS, 2006).

2.8.3 Tensoativo catiônico

É um tipo de tensoativo que apresenta carga positiva em sua superfície ativa e os libera quando em solução aquosa. Têm utilidade na produção de cosméticos, como inibidores de corrosão, entre outros (OLIVEIRA, 2015).

2.8.4 Tensoativos anfóteros

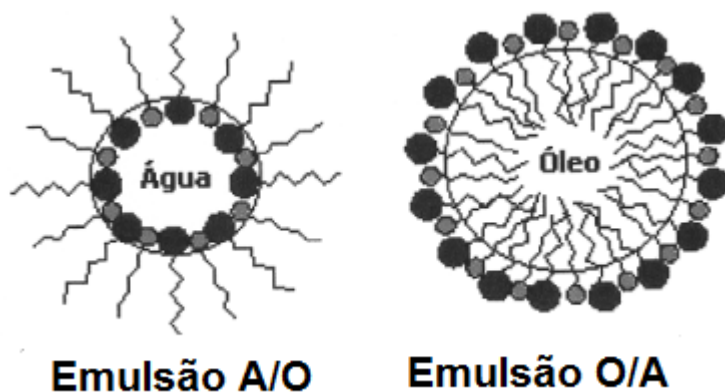
Representam os tensoativos que possuem característica iônica dupla, uma vez que apresenta tanto a carga positiva quanto a negativa, em função do pH do meio, como mostra a Figura 10. O pH da solução, ao qual o tensoativo está imerso, irá determinar qual carga prevalecerá ou se será considerado com um tensoativo não-iônico. Para pH abaixo de 4, a carga positiva prevalece (catiônicos), entre 4 e 9 é considerado não-iônico e acima de 9, a carga negativa prevalece, sendo assim aniônicos (GUARACIARA., 2006)

2.9 Emulsões

Segundo BOUCHEMAL (2004), emulsões consistem em dispersões de duas substâncias líquidas imiscíveis através de um agente que torne essa miscibilidade possível, o tensoativo. Compreendem tamanho de micelas que variam de 100 a 1000nm, sendo instáveis termodinamicamente, turvas e necessitam de energia para serem formadas. Com isso, pode ser elaborado um sistema onde gotículas de óleo estejam imersas em um meio aquoso, uma vez que o tensoativo reduz os efeitos da tensão entre os dois líquidos formando micelas que empacotam as gotículas de óleo no seio da solução. Para esse caso, dá-se o nome de emulsão óleo em água (O/A), e para o caso de gotículas de água imersas no óleo, dá-se o nome de emulsão água em óleo (A/O). Há ainda também o caso de emulsões dentro de emulsões,

gotículas de água dentro de gotículas de óleo e estas estando em um ambiente aquoso, ou seja, A/O/A, e vice-versa, O/A/O (WENNERSTROEM et al., 1997; PAUL & MOULIK, 1997). A Figura 11 mostra a forma dos agregados desses tipos de emulsões.

Figura 11 – Emulsões tipo A/O e O/A



Fonte: (Food Engineering World, 2012)

2.9.1 Microemulsões

Segundo LINDMAN & DANIELSSON (1981), as microemulsões são formadas por pelo menos três componentes, que são uma solução polar, uma apolar e o tensoativo, podendo ter ou não a presença de um cotensoativo, geralmente um álcool de cadeia curta, com a finalidade de auxiliar na estabilidade. Uma característica importante que a define, é a sua capacidade de formar-se espontaneamente, além de ser termodinamicamente estável, transparente e translúcida, reduzir as tensões interfaciais e apresentar um tamanho de gotícula que varia de 10 a 300 nanômetros (nm).

De acordo com SOARES (2012), devido a sua alta estabilidade, baixa concentração de tensoativo para serem formadas e ainda, baixa tensão interfacial, estes sistemas possuem alto potencial de aplicação, principalmente na indústria de petróleo, tais como: inibidores de corrosão (WANDERLEY NETO, 2009; CAVALCANTI, 2010), recuperação avançada (VALE, 2009), solubilização de borras de petróleo (CASTRO DANTAS, *et al.*, 2010), entre outros.

2.9.2 Nanoemulsões

São outro tipo de emulsão, entretanto com características que as classificam como nanoemulsões. Assemelham-se as emulsões tradicionais quanto a necessidade de energia para serem formadas, contudo, o sistema não é turvo e apresenta um tamanho de partícula

pequeno, na ordem de 1 a 100nm. Segundo CHIESA (2008), o que dá sua aparência transparente ou translúcida, tais como as microemulsões. Diferente das microemulsões, não são estáveis termodinamicamente, mas são cineticamente estáveis e, devido ao seu pequeno tamanho e por serem constituídas basicamente por água, suas pequenas gotículas não sofrem efeitos da gravidade, desse modo, não sofrem efeitos de desestabilização convencionais como a cremação ou sedimentação, mas são sujeitas ao movimento Browniano.

As nanoemulsões podem se desestabilizar devido a maturação ou envelhecimento de Ostwald, pois as gotículas até então pequenas, unem-se formando gotículas maiores, o que por sua vez formam outras ainda maiores, correndo risco de quebrar e separar as fases (SOUZA, 2013).

A vantagem de se utilizar nanoemulsões é que além da baixa tensão interfacial que proporcionam, tal como a microemulsão, elas podem ser formadas com baixas concentrações de tensoativos, o que viabiliza seu uso economicamente (BOUCHEMAL, 2004).

Quanto a forma de obtenção da nanoemulsões, as mais convencionais são os métodos de alta e baixa energia de emulsificação. Com respeito ao método que faz grande uso de energia, tem-se os homogeneizadores de alta pressão e os geradores de ultrassom, já o que utiliza baixa energia, tem-se o método por inversão de fases (NOBREGA, 2015; ANTON, 2008).

Os homogeneizadores levam à obtenção as gotículas nanométricas mecanicamente, para isso, aquecem separadamente a fase aquosa e a oleosa e as misturam no homogeneizador em alta rotação. Após a mistura resfriar, utiliza-se um homogeneizador de alta pressão que faz a mistura passar por pequenos orifícios, de forma que o cisalhamento seja suficiente para quebrar e reduzir o tamanho das gotículas. Quanto ao método utilizando o ultrassom, a mistura, que é restringida a pequenos volumes por esse processo, passa por um orifício do qual sofre uma pressão moderada para seguir, e em seguida sofre um impacto sobre uma lâmina, no qual entra em processo de cavitação após o sistema chegar a um estado estacionário. Esses métodos, por apresentarem altas energias, o que demanda maiores custos, não são comumente usados em larga escala (SOUZA, 2013; LACHMAN *et al.*, 2001; BENITA *et al.*, 2004).

O método por inversão de fases consiste em alterar as propriedades físicas do sistema, de forma que a fase continua transforme-se na fase dispersa. Dentre os métodos utilizados para a inversão, o que mais é utilizado é o PIT (*Phase Inversion Temperature*), onde toma-se uma emulsão de A/O a altas temperaturas e a reduz a temperaturas abaixo do PIT, reduzindo,

dessa forma, a tensão interfacial da solução, fazendo a gota se fragmentar, atingindo partículas menores, e invertendo a fase da emulsão (LEAL-CALDERON, 2007)

Existe ainda um outro método, não muito convencional, que consiste em reduzir o percentual de tensoativo de um sistema já microemulsionado com o objetivo de atingir um diâmetro de gotícula pequeno e estável sem uso de energia externa. Tal método é denominado de diluição infinita (NOBREGA, 2015).

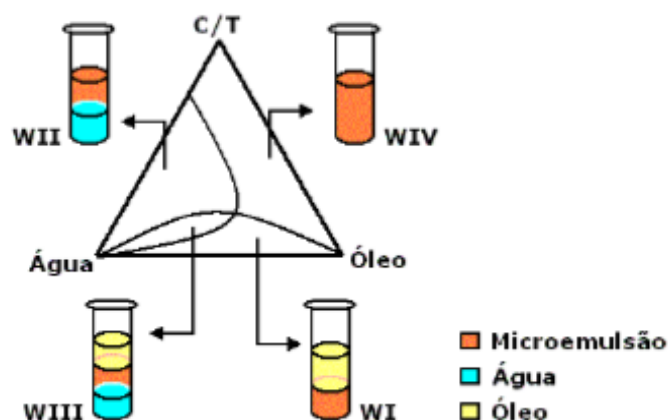
2.10 Sistemas Winsor e diagrama de fases

Os sistemas microemulsionados podem se equilibrar de quatro maneiras, que foram classificadas por WINSOR (1948) como Winsor I (WI), II (WII), III (WIII) e IV (WIV), onde a fase aquosa e/ou oleosa em excesso pode encontrar-se em equilíbrio com a fase microemulsionada. De acordo com essa classificação, tem-se:

- Winsor I: quando a fase microemulsionada encontra-se em equilíbrio com a fase apolar (óleo) em excesso, apresentando-se com um sistema bifásico.
- Winsor II: quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com a fase polar (água) em excesso, sendo também um sistema bifásico.
- Winsor III: apresenta três fases em equilíbrio, onde há simultaneamente fase polar e fase apolar em excesso e a fase microemulsionada.
- Winsor IV: caracterizado por ser um sistema de uma única fase, a fase microemulsionada.

A Figura 12 mostra um diagrama pseudoternário e os quatro sistemas Winsor, bem como suas localizações no diagrama de acordo com as concentrações dos constituintes.

Figura 12 – Representação da classificação Winsor em diagramas pseudoternários



Fonte: (SOARES, 2012)

De acordo com a Figura 12, é possível observar que o diagrama de fases (ternário ou pseudoternário) é formado pelas regiões de equilíbrio de fases existentes. O resultado da obtenção do diagrama depende dos componentes envolvidos e não obrigatoriamente devem apresentar todas as regiões de Winsor. Para esse tipo de sistema, cada componente que constitui a microemulsão assume um vértice do triângulo que representa o diagrama.

Os diagramas ternários e pseudoternários assemelham-se representativamente, entretanto, enquanto o ternário utiliza três componentes distintos, o pseudoternário possui quatro constituintes, onde dois desses se agrupam de modo que a relação entre eles seja constante, como por exemplo, o que relaciona o tensoativo (T) e o cotensoativo (C) em uma razão constante “C/T” (GUARACIARA, *et al.*, 2007; VALE, 2009).

CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

Nesse capítulo, encontraremos diversos trabalhos que darão suporte a pesquisa. Será visto estudos já realizados na área de acidificação de poços, formação de microemulsões e nanoemulsões e seus usos em recuperação avançada de óleo.

Estudos utilizando sistemas microemulsionados como fluido de injeção mostram que os resultados de recuperação ao final do processo de produção de óleo chegam a 80% (SANTANA, 2009).

Sistemas microemulsionados ácidos também são utilizados em processos de produção de óleo para otimizar seu rendimento, entretanto, são presentes nos processos de estimulação, de modo a aumentar a permeabilidade da rocha para que o óleo em seu interior escoe mais facilmente. Em 1895 foi realizada a primeira operação de acidificação de poços pela Standard Oil Company, utilizando o ácido clorídrico (HCl) para estimular poços produtores de formação carbonática, contudo eram necessários bons inibidores de corrosão para evitar os danos causados pelo ácido nos equipamentos (WILLIAMS, GIDLEY, & SCHWCHTER, 1979; FRASCH, 1896). Apenas em 1932, sendo a *Pure Oil Company* pioneira no assunto, foi que se começou a utilizar inibidores de corrosão em formações calcárias (FITZGERALD, 1953).

Em 1933 a *Standard Oil Company* patenteou a acidificação em arenitos utilizando ácido fluorídrico. Já em 1935, a *Halliburton* realizou a primeira acidificação utilizando os ácidos clorídrico e fluorídrico misturados, entretanto não foram obtidos bons resultados devido à rápida dissolução da matriz calcária e a grande formação de areia de poço (SMITH & HENDRICKSON, 1965)

Nas décadas seguintes, o processo de acidificação popularizou-se cada vez mais. Entre os anos de 50 e 60, por exemplo, foram desenvolvidos vários aditivos para tratar emulsões, borras e ácido gasto que causam danos à formação, melhorando a cobertura das zonas (KALFAYAN, 2000).

Ácidos utilizados para estimulação de poços, como já dito, são muito comuns na indústria petrolífera, entretanto, utilizados como componentes de sistemas microemulsionados para recuperação avançada, não foi encontrado, na literatura, trabalhos com tal aplicação. Em 1986, GREEN e ISAACS observaram que pequenas quantidades em massa de tensoativo adicionados na injeção de vapor, aumentavam a produção de óleo, incrementando a produção

de óleo, entretanto, o método seria economicamente inviável, uma vez que o custo era alto para o rendimento. Os tensoativos utilizados foram o Suntech TV e o TRS 10-80.

STANDNES e AUSTAD, em 2000 e 2003, estudaram a capacidade do tensoativo de inverter a molhabilidade da rocha. Eles desenvolveram um método com e sem água inicial que cria um estado de molhabilidade homogênea na rocha, saindo do molhável ao óleo, para o molhável à água, facilitando o deslocamento do óleo. Avaliaram também o mecanismo que supõe a formação de pares de íons entre o tensoativo catiônico utilizado e os carboxilatos presentes no óleo cru. Concluíram que a concentração do tensoativo é muito importante na dessorção dos carboxilatos a partir da superfície da formação calcária.

BABADAGLI *et al.*, em 2005, realizaram testes de recuperação avançada com vários tipos de tensoativos, sendo cinco não-iônicos, quatro aniônicos, dois catiônicos e uma mistura de iônico e não-iônico. As amostras foram retiradas do campo de Yibal. Os tensoativos estavam em diferentes concentrações e foram selecionados de acordo com os valores de tensão interfacial. Os sistemas utilizados conseguiram obter 7,4% de óleo recuperado. Em 2006, BABADAGLI realizou, mais uma vez, uma injeção de tensoativos no método avançado de recuperação, contudo, analisou alguns parâmetros de cada tensoativo, tais como o poder de solubilização e a concentração micelar crítica (c.m.c.), e constatou que, no caso dos tensoativos aniônicos, concentrações acima da c.m.c. contribuem para melhor eficiência de recuperação.

Em 2006, LEVITT analisou algumas características de um sistema microemulsionado para ser aplicado na recuperação avançada, e características como salinidade, viscosidade, razão óleo-água e tensão interfacial foram analisadas. Constataram que a redução da absorção do tensoativo na rocha e o aumento do tempo de coalescência estavam relacionados ao aumento da concentração de carbonato de sódio. Nesse cenário, o tensoativo era recuperado juntamente com o óleo, podendo ser reinjetado após separação.

SANTANA *et al.* (2009) utilizaram dois tipos de microemulsões obtidas com tensoativos diferentes, um comercial e outro sintetizado em laboratório. As amostras que simulavam o reservatório tinham origem da formação de Assu (RN). Após feita a injeção dos sistemas microemulsionados foi recuperado 87,5% e 78,7% do óleo residual, pelos sistemas com tensoativo comercial e sintetizado em laboratório, respectivamente, após realizada a recuperação convencional.

SOARES (2012) estudou a capacidade dos sistemas microemulsionados modificarem a molhabilidade do reservatório de rochas calcárias. Os sistemas microemulsionados foram

obtidos utilizando os tensoativos C16TAB, SDS e Unitol L90. Todos apresentaram eficiência de recuperação total superior a 88% devido à forte influência dos sistemas microemulsionados em inverter a molhabilidade da rocha. Dentre os tensoativos utilizados, o que apresentou melhor resultado foi o C16TAB.

No estudo de JEIRANI, et al. (2013), eles buscaram determinar uma boa composição de microemulsão utilizando triglicerídeo (óleo de palma) como fase oleosa. Dentre os resultados, foi visto que o sistema de melhor composição apresentava quantidades iguais de massa de fase aquosa e oleosa misturadas, contendo 3% de cloreto de sódio em peso, 1% de alquil-poliglicosídeo em peso, 3% de monooleato de glicerilo e 93% em peso de água deionizada. Os sistemas foram caracterizados e posteriormente utilizados na recuperação avançada. Na recuperação avançada, obteve um percentual de 87% de óleo total recuperado. Os plugs, instrumento que simulam a rocha reservatório, utilizados eram constituídos por SiO₂ e CaO.

Microemulsões ácidas são utilizadas na indústria petrolífera, especialmente voltadas ao processo de estimulação, com o objetivo de retardar a reação entre o ácido e a rocha, favorecendo a remoção de danos mais profundos e na formação, bem como reduzir seu potencial corrosivo para com os equipamentos. Em 1964, KNOX, POLLOCK, e BEECROFT desenvolveram sistemas ácidos retardados, tendo os estados sólido e líquido como variáveis, meio aquoso e diversos aditivos para retardar a reação. Ao ser aplicado, os autores observaram que o HCl 17% consumiu em 29 minutos o carbonato de cálcio, o ácido gelificado em 45 minutos, o ácido emulsificado em 60 minutos, o com aditivos químicos consumiu entre 1 e 8 horas e o ácido acético em 5 horas, estando todos eles nas mesmas condições de 80°F e 1500 psi. Os resultados foram bons e, assim foi recomendado que sistemas ácidos retardados fossem aplicados em todos os estudos e operações de acidificação, inclusive os de fraturamento.

Em trabalhos mais recentes, pode-se citar os estudos de NOBREGA (2015), que desenvolveu vários sistemas microemulsionados ácidos utilizando os tensoativos Renex 110 e Unitol L90 em diferentes concentrações, bem como diferentes fases oleosas: xileno e querosene. Além disso, selecionou dois sistemas microemulsionados para que fossem obtidas uma nanoemulsão a partir deles. Todos os sistemas obtidos foram caracterizados. Dentre as caracterizações, uma foi considerada importante, a velocidade de reação entre o ácido e a rocha, uma vez que determinava o tempo em que o ácido seria totalmente consumido. Tempos maiores de velocidades de reação indicavam uma melhor remoção de danos e formação de

canais mais homogêneos. Como resultado, obteve que os sistemas nanoemulsionados apresentaram canais bem definidos e com ótimos incrementos de permeabilidade, entretanto o melhor sistema, o que mais aumentou a permeabilidade, foi a microemulsão que apresentava na composição: 23% de Unitol L90, 12% de cotensoativo, 62,5% de fase aquosa ácida e 2,5% de querosene (fase óleo).

Quanto ao uso de nanoemulsões em processos de recuperação avançada, tem-se um procedimento relativamente novo. Raros são os trabalhos na literatura que falam a respeito da utilidade desses sistemas para essa finalidade. Entretanto, pode ser mencionado os estudos de SOUZA (2013), que obteve e caracterizou nanoemulsões para esse fim. As nanoemulsões foram obtidas pelo método de diluição infinita, ou seja, teve como base um sistema microemulsionado. Seus sistemas, além de nanoemulsionados, também continham diferentes concentrações de polímeros. Essas diferenças implicam diretamente na viscosidade dos sistemas, quanto maior fosse a concentração do polímero, mais viscoso era o sistema. Através dessa análise, foi observado que o melhor sistema foi aquele de maior concentração, uma vez que pela maior viscosidade, tinha maior capacidade de deslocar o óleo residual sem tomar caminhos preferenciais. Esse sistema nanoemulsionado apresentava 0,4% de polímero e obteve 90% de eficiência de deslocamento total.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

EXPERIMENTAL

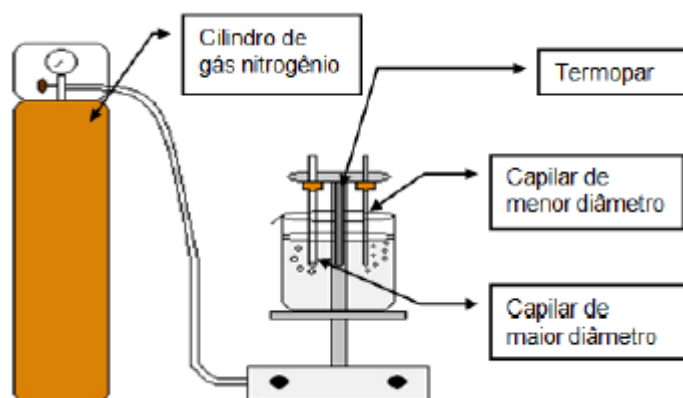
4.2. Caracterização dos sistemas microemulsionados

Os sistemas microemulsionados, escolhidos através dos diagramas de fases, foram caracterizados mediante a tensão superficial, estabilidade quando submetidos a diluição, diâmetro de gotícula, índice de polidispersão, reologia, pH, capacidade corrosiva e cinética de reação.

4.2.1. Comportamento dos sistemas durante diluição

As diluições dos sistemas foram avaliadas no Tensiômetro Sensadyne (Figura 14), onde o sistema, ao passo que era diluído, tinha sua tensão superficial medida até que se aproximasse da tensão superficial da água, que compreende um valor de 72,1 mN/metro, a 25°C. Deste modo, foram obtidos vários pontos de tensão versus concentração de tensoativo, uma vez que diminuía a cada diluição. Através destes pontos, obtém-se uma curva na qual é possível estimar o comportamento do sistema.

Figura 14 – Tensiômetro Sensadyne



Fonte: (TEIXEIRA, 2012)

A metodologia empregada no equipamento para determinar a tensão ~~for~~ é a da pressão máxima de bolha, onde através de dois capilares com diâmetros diferentes é aplicada uma pressão que resulta na formação de bolhas. O gás utilizado para exercer a pressão geralmente é o nitrogênio, um gás inerte. Devido a diferença de diâmetro entre os capilares imersos no fluido que se deseja medir a tensão, a frequência de borbulhamento é diferente, bem como a pressão exercida, da qual é relacionada a tensão superficial do fluido, como apresenta a Equação 12 (SHAW, 1975).

$$\Delta P = P^1 - P^2 = \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r^1} \right) - \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r^2} \right) = \frac{2\gamma}{r^1} - \frac{2\gamma}{r^2} \quad (12)$$

Onde “P¹” e “P²” e “r¹” e “r²” são as pressões exercidas e raios dos capilares de menor e maior diâmetro, respectivamente, “ρ” a densidade do líquido, “g” a força da gravidade, “h” a altura dos capilares e “γ” a tensão do líquido.

4.2.2. Diâmetro de Gotícula e Índice de Polidispersão

O diâmetro das gotículas e o índice de polidispersão foram determinados pelo equipamento ZetaPlus (Figura 15). Este equipamento utiliza uma luz infravermelho que visa determinar as flutuações na intensidade do espalhamento que variam em função do tempo. O espalhamento ocorre quando a luz atinge pequenas partículas e gotículas presentes na solução, sem perda ou ganho de energia. O ZetaPlus então capta essas flutuações e esboça os resultados no computador. A metodologia baseia-se na técnica da espectroscopia de correção de fóton (PSC), também conhecida por espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Figura 15 – Equipamento utilizado para medição do DP (ZetaPlus)



O procedimento consiste em colocar a solução em uma cubeta de quartzo e levá-la ao equipamento, onde é incidida a luz infravermelho. É utilizada uma cubeta de quartzo pois o quartzo não absorve a luz infravermelha. Por padrão, o equipamento é configurado para realizar cinco corridas de 30 segundos e tirar a média dos resultados, ignorando os valores mais absurdos. Para dar mais confiabilidade aos resultados, todos os testes foram feitos em triplicata.

4.2.3. Reologia

As análises reológicas dos sistemas microemulsionados foram realizadas no reômetro Anton Paar modelo MCR 302, com o software Rheoplus da Anton Paar. Os testes foram

todos feitos a uma temperatura de 25 °C e tiveram o objetivo de informar a qual classe de fluídos as amostras se enquadravam, bem como determinar sua viscosidade.

A reologia do petróleo utilizado nos ensaios de recuperação toma como base o trabalho realizado por SOARES (2012), visto que o óleo utilizado é o mesmo, o Ubarana. Através desse trabalho, SOARES (2012), encontrou a densidade e °API desse óleo que são mostrados na Tabela 3, bem como sua classificação de acordo com a Tabela 1 (página 6).

Tabela 3 – Valores da densidade e °API do petróleo utilizado

Petróleo	Densidade (g/cm ³)	°API	Classificação
Ubarana	0,8582	33,23	Leve

Fonte: Adaptado de SOARES (2012)

4.2.4. Concentração Hidrogeniônica dos sistemas (pH)

O pH de todos os sistemas microemulsionados foi analisado via titulação com solução de NaOH, tendo a fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. A solução de NaOH foi preparada e, antes da titulação com os sistemas, padronizada com uma solução de Biftalato de Potássio (KHC₈H₄O₄). Como o pH resultou em um valor muito baixo, fora da escala, este não pôde ser obtido por meio da análise em um pHmetro.

4.2.5. Eficiência de inibição de corrosão

Trata-se de um parâmetro que avalia o quanto uma amostra tem sua corrosão reduzida frente a uma solução corrosiva, o seu branco. A análise foi realizada em um potenciostato (Figura 16 b), onde um eletrodo de trabalho, um de referência e um contra eletrodo foram imersos em um recipiente com a amostra ou solução corrosiva, como mostra a Figura 16 (a).

Figura 16 (a) Eletrodo de trabalho, de referência e contra eletrodo imersos no sistema; (b) potenciostato



Após serem imersos, liga-se a célula do potenciostato, fechando o circuito entre os eletrodos e começando a reação, onde elétrons migram do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo, oxidando o eletrodo de trabalho, ou seja, corroendo-o. Um software mede a diferença de potencial, durante quinze minutos, dos eletrodos de trabalho (ânodo) e contra eletrodo (cátodo) em relação ao eletrodo de referência, visto que este não muda seu potencial. Ao passo que o eletrodo tem seu potencial reduzido, o potencial do contra eletrodo aumenta e, desse modo, o software monta a curva de Tafel.

De acordo com a natureza dos eletrodos, tem-se que o eletrodo de referência é um eletrodo do tipo prata cloreto de prata, o contra eletrodo do tipo platina e o de trabalho de aço.

4.2.6. Cinética de Reação

Para avaliar a capacidade que os sistemas microemulsionado ou nanoemulsionado possuem em retardar a reação entre o ácido e a rocha, foi realizado um procedimento que consiste em liberar determinada quantidade de sistema ácido em um pó de rocha calcária, em um ambiente confinado e controlado, e medindo-se o aumento da pressão no decorrer do tempo. Os sistemas ácidos utilizados foram uma solução pura, o sistema microemulsionado e o nanoemulsionado. As soluções ácidas servem como comparação para seus respectivos sistemas microemulsionados.

O aparelho montado para esta análise é representado pela Figura 17 e consiste em: uma célula em aço inox 316 resistente a pressão, na qual ocorre a reação; reservatório de 1L no qual é armazenada a solução; válvula que permite a passagem da solução para a célula; e um manômetro para avaliar o aumento da pressão até que esta não varie mais. A metodologia foi desenvolvida baseado nos estudos de TUPÃ (2011) e NOBREGA (2015):

1. Pesou-se 20g de pó de rocha calcária;
2. Espalhou-se o pó da rocha no fundo da célula;
3. Fecha-se a célula corretamente para que não haja vazamentos;
4. Conectou-se o reservatório e fechou-se a válvula que dá acesso ao interior da célula;
5. Pesou-se 200g de sistema caso ele seja microemulsionado ou nanoemulsionado ou 160g caso seja uma solução de HCl e adiciona-se no reservatório
6. Conecta-se o manômetro digital na parte superior do reservatório
7. Abre-se a válvula que dá acesso ao interior da célula para que o sistema seja liberado.

Figura 17 – Equipamento utilizado para determinação da cinética de reação



Fonte: Autor

O pó de rocha foi preparado através de *plugs* de rocha calcária que foram macerados em um cadinho e posteriormente levados a um moinho de roletes modelo TE-500/1 (Figura 18), onde alcançou menores granulometrias. O pó, ao sair do moinho, foi peneirado, de modo que tamanhos inferiores a 16 Mesh, fossem utilizados para a cinética de reação.

Figura 18 – Moinho de roletes



4.3. Obtenção dos *plugs* de calcário e determinação da porosidade

Os *plugs* (Figura 19) foram retirados de uma rocha calcária com uma perfuratriz com broca cilíndrica diamantada de 190mm de comprimento e 44mm de diâmetro. Em seguida, foram feitos cortes nas extremidades dos *plugs* para se obter uma superfície plana e de

tamanho desejado. Também foram submetidos a um processo de calcinação para decompor todo o material orgânico possivelmente presente, além de também evaporar qualquer umidade. O processo de calcinação é feito em uma mufla na temperatura de 250°C por um período de seis horas, variando-se o aquecimento em 10°C por minuto.

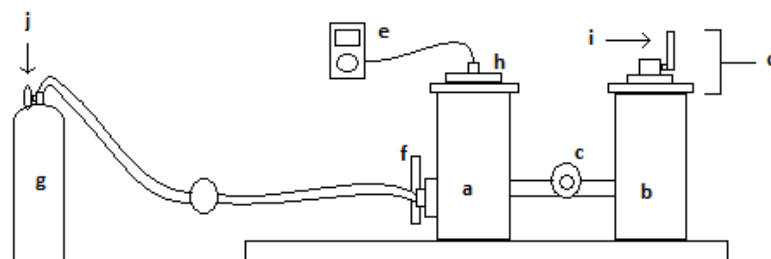
Figura 19 – Representação de um *plug* de calcário



Fonte: NOBREGA (2015)

A porosidade da rocha foi analisada através de um porosímetro que é esquematizado pela Figura 20, cuja metodologia é descrita por Oliveira (2015).

Figura 20 – Representação do porosímetro



Fonte: (OLIVEIRA, 2015)

1. Regula-se a pressão exercida ao sistema pela válvula “j” do cilindro “g”. Essa pressão é então medida pelo medidor de pressão “e”.
2. Mantendo as válvulas “f” e “c”, aberta e fechada, respectivamente, o transdutor de pressão “h” fornece dados da pressão para o medidor de pressão “e”.
3. Fecha-se a válvula “f” e ainda com “c” também fechada, retira-se a tampa “d” do cilindro “b” para serem colocados padrões dentro do cilindro, com o intuito de calibrar o equipamento.

4. Recoloca-se a tampa “d” no cilindro e verifica se a válvula “i” está fechada para em seguida abrir a válvula “c”.
5. A pressão confinada em “a” irá então espalhar-se para “b”, reduzindo a pressão medida em “e”. Após estabilizada a pressão dada em “e”, anota-se o valor e fecha a válvula “c”.
6. Abre-se “f” fazendo com que “e” meça a pressão em que estava inicialmente, em seguida, com a pressão estabilizada, fecha-se “f”.
7. Abre-se “i” deixando o ar escapar e retira-se “d” para colocar o segundo de três padrões necessários para calibrar o equipamento.
8. O mesmo procedimento de calibração é feito medindo a pressão do segundo padrão, do terceiro, do primeiro e o segundo, do segundo e o terceiro, do primeiro e o terceiro e dos três juntos.
9. Após calibrado o equipamento, repete-se o procedimento utilizando os plugs ao invés dos padrões, sempre anotando o valor dado em “e” depois que “c” é aberto.

O volume poroso (V_p) é dado através da subtração do volume total do sólido, calculados com os valores de altura e diâmetro medidos por um paquímetro digital, com o volume ocupado pelo *plug* de acordo com o porosímetro. Com o V_p e o volume do *plug*, calculado medindo-se sua altura e raio através de um paquímetro, obtém-se a porosidade pela Equação 1 (página 7)

4.4. Determinação do grau API do óleo

O grau API do óleo foi medido obtendo-se sua densidade por picnometria. Este método consiste no uso do picnomêtro (Figura 21), que é pesado seco e após preenchido com petróleo do campo de Ubarana, de modo que ao ser colocada a tampa da vidraria, o óleo transborde, certificando-se que todo o picnomêtro foi preenchido. Na sequência, o picnomêtro é pesado novamente e calcula-se a diferença desse peso. Essa análise é feita para avaliar se o óleo de fato apresentava os mesmos valores de densidade encontrados por SOARES (2012).

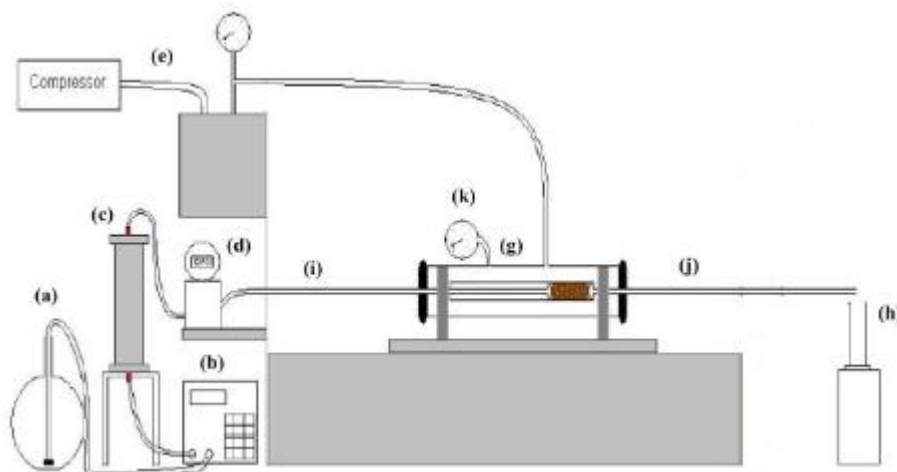
Figura 21 – Picnômetro



4.5. Ensaio de recuperação de petróleo das microemulsões

Os ensaios de recuperação foram realizados em um simulador de reservatório de escoamento em meios porosos esquematizado na Figura 22.

Figura 22 – Simulador de reservatório



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA (2012)

O procedimento utilizado segue o mesmo procedimento utilizado por DANTAS COSTA (2016), os passos são:

1. Primeiramente um *plug* é posto no interior da célula “g”, que é montada fora do sistema, apertando-se bem as conexões para evitar vazamentos, em seguida, é conectada as mangueiras “i” e “j”.
2. O interior da célula “g” é então pressurizado com ar (pressão de confinamento), por meio de um compressor “e”.
3. A bomba “b” bombeia água retirado de “a” para a célula “c”, movendo um pistão em seu interior, que empurra 200 mL contabilizados de água salina (solução aquosa com 2% de KCl) de dentro da célula “c” para dentro da célula “g”, saturando o plug com esta solução. Seu excesso é coletado em uma proveta “h” e quantificado juntamente

com a quantidade que sobrou na célula para saber quanto em porcentagem de água permaneceu no *plug*.

4. Após a saturação com água salina, o *plug* é saturado com óleo, seguindo o mesmo procedimento que na etapa anterior.
5. Uma vez o *plug* estando saturado, começa o processo de recuperação propriamente dito, aplicando 100 mL de água salina para deslocar o óleo retido no *plug*, caracterizando o método convencional de recuperação. O óleo recuperado nesta etapa que sai juntamente com água é apanhado em dez tubos de ensaio na posição da proveta “h”, cada um contendo 10 mL de volume.
6. Os tubos de ensaio são centrifugados para melhor separação do óleo que é quantificado em cada tubo.
7. Em seguida, repete-se o procedimento das etapas 5 e 6 substituindo a água salina pelo sistema em estudo na célula “c”, isso para recuperar o óleo residual que não foi possível ser extraído pelo método convencional, caracterizando o método avançado de recuperação.
8. Por último, de acordo com as porcentagens de óleo recuperado em relação ao volume de solução usado para deslocá-lo, tem-se a eficiência de recuperação de cada sistema.

A permeabilidade foi medida durante a análise de recuperação. No passo 3 foram obtidos a vazão e a pressão com que o *plug* era saturado, essenciais para o cálculo da permeabilidade pela lei de Darcy.

4.6. Obtenção da nanoemulsão

Visto que a nanoemulsão é um sistema que pode ser obtido através de microemulsões, será escolhida a microemulsão que se mostrar mais eficiente na recuperação de óleo para ser o sistema de partida para obtenção da nanoemulsão.

A diluição é o método utilizado para se obter a nanoemulsão. O sistema microemulsionado é diluído lentamente com a fase aquosa que o compõe sob agitação constante (5000 rpm) e temperatura ambiente até atingir a nanoemulsão com concentração de tensoativo desejada, baseando-se nos resultados de tensão superficial do sistema ao ser diluído. A nanoemulsão obtida é caracterizada da mesma forma que os sistemas microemulsionados, ou seja, foi medido seu diâmetro de partícula, sua tensão superficial, reologia, concentração hidrogeniônica, capacidade corrosiva e cinética de reação. Posteriormente, será também analisada sua eficiência na recuperação de petróleo.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E **DISCUSSÕES**

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da obtenção de sistemas microemulsionados e nanoemulsionados ácidos, bem como suas utilizações na recuperação avançada de petróleo.

5.1. Obtenção dos diagramas pseudoternários e escolha dos pontos de microemulsão

A Tabela 4 apresenta os componentes dos sistemas utilizados neste trabalho.

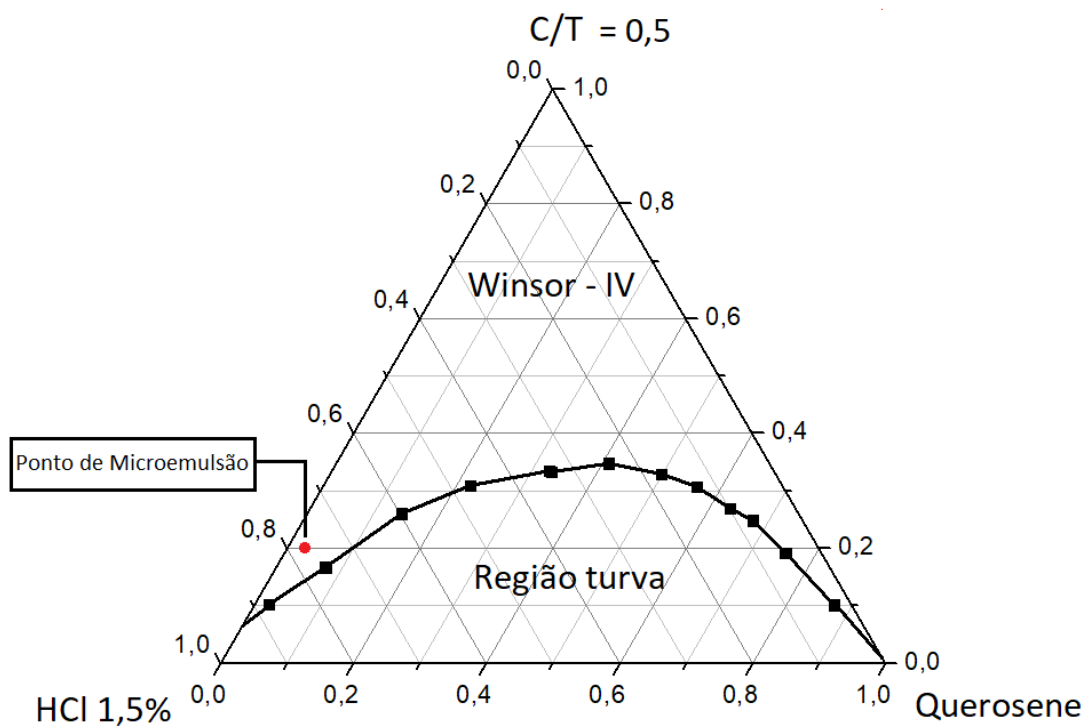
Tabela 4 – Componentes dos sistemas utilizados

	Tensoativo	Cotensoativo	FO	FA
Sistema 1	Alkonat L90	n-butanol	Querosene	1,5% de HCl na fase aquosa
Sistema 2	Alkonat L90	n-butanol	Querosene	5% de HCl na fase aquosa
Sistema 3	Alkonat L90	n-butanol	Querosene	10% de HCl na fase aquosa
Sistema 4	Alkonat L90	n-butanol	Querosene	15% de HCl na fase aquosa

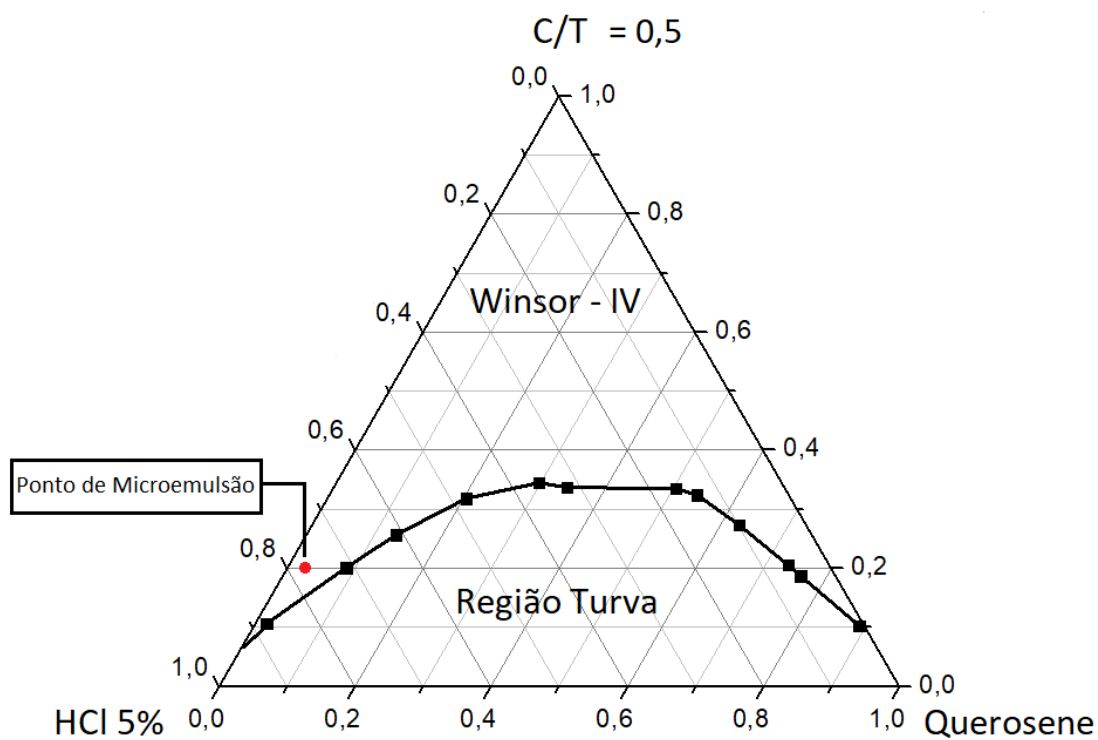
Na Figura 23 são mostrados os diagramas pseudoternários obtidos para cada sistema, visando analisar a influência da Fase Aquosa no sistema e a escolha do ponto de aplicação. Os diagramas foram feitos utilizando uma razão C/T igual a 0,5.

Os diagramas foram construídos para que fosse possível distinguir regiões onde os sistemas se apresentassem como uma única fase (Winsor IV) e quando apresentassem excesso de água ou óleo. Desse modo, é possível visualizar a região de Winsor IV nos sistemas e escolher pontos dentro dessa região para trabalhar.

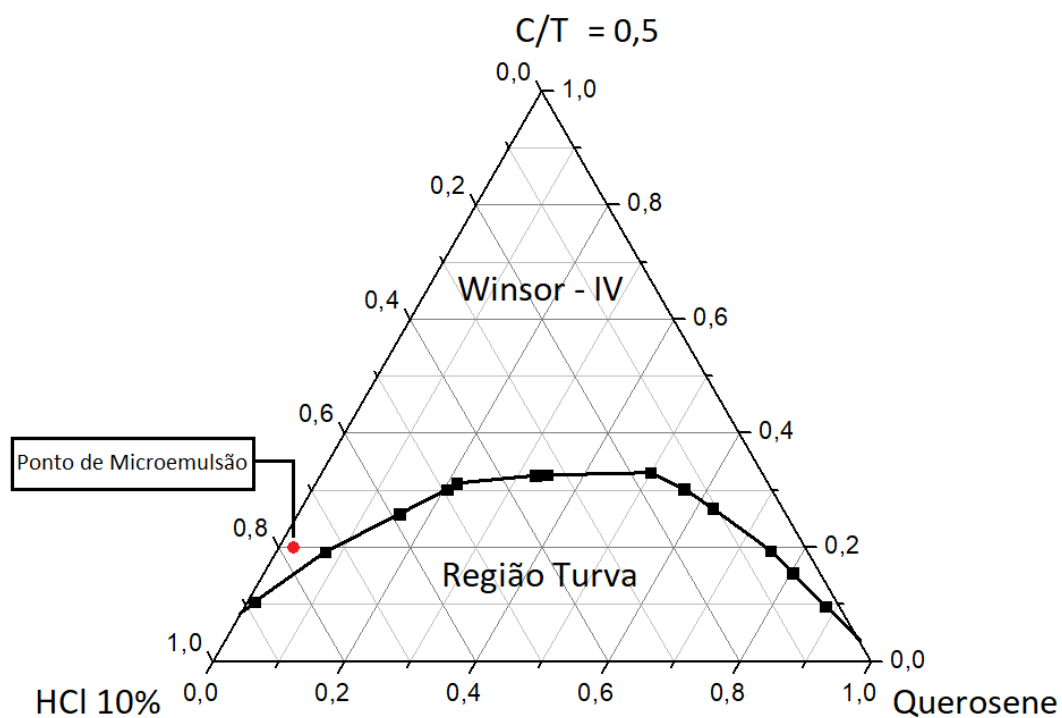
Figura 23 – Diagramas pseudoternários para o sistema: Alkonat L90, n-butanol, querosene, solução de HCl



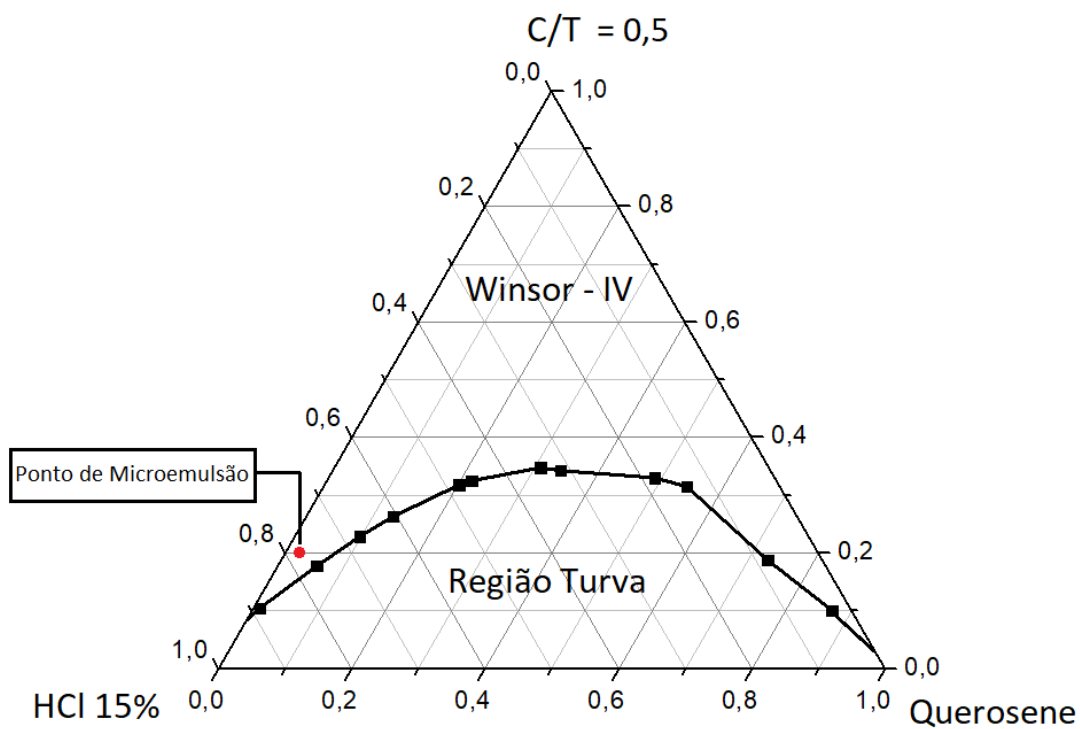
(a) – Diagrama pseudoternário para o sistema: Alkonat L90, n-butanol, querosene, solução 1,5% de HCl



(b) – Diagrama pseudoternário para o sistema: Alkonat L90, n-butanol, querosene, solução 5% de HCl



(c) – Diagrama pseudoternário para o sistema: Alkonat L90, n-butanol, querosene, solução 10% de HCl



(d) – Diagrama pseudoternário para o sistema: Alkonat L90, n-butanol, querosene, solução 15% de HCl

Como pode ser visto na Figura 23, os diagramas (a), (b), (c) e (d) praticamente não apresentam diferenças, uma vez que as regiões turvas delimitadas se apresentam praticamente iguais, ou seja, a concentração do ácido não interferiu significativamente no comportamento das regiões dos sistemas e, conseqüentemente, nos diagramas. Isso acontece por que o tensoativo é não iônico (Figura 13, página 33) e não sofre com a presença do H^+ , uma vez que não há reação da cadeia com este íon, nesse caso, o H^+ tenderá a interagir com oxigênio da hidroxila do tensoativo apenas fisicamente, uma interação intermolecular através de ligações de hidrogênio. A água, por apresentar-se, em relação a concentração de ácido, em grande quantidade (Tabela 5), o H_2O é capaz de hidratar tanto o ácido como a micela, com isso, não faz significativa diferença a concentração de ácido na construção do diagrama.

Na Figura 23 é indicado o ponto de microemulsão escolhido para utilizar na recuperação avançada de petróleo. O ponto apresenta baixa concentração de tensoativo visando reduzir os custos para sua aplicação. Nota-se que em todos os quatro diagramas a posição do ponto é a mesma, ou seja, apresentam os mesmos percentuais de fase aquosa (FA), fase oleosa (FO), tensoativo (T) e cotensoativo (C), diferenciando-se pela concentração de HCl na FA. A escolha do mesmo ponto foi feita visando avaliar a influência da concentração ácida nos ensaios de recuperação de petróleo. A Tabela 5 mostra as concentrações de cada constituinte.

Tabela 5 – Composição básica dos sistemas microemulsionados ácidos

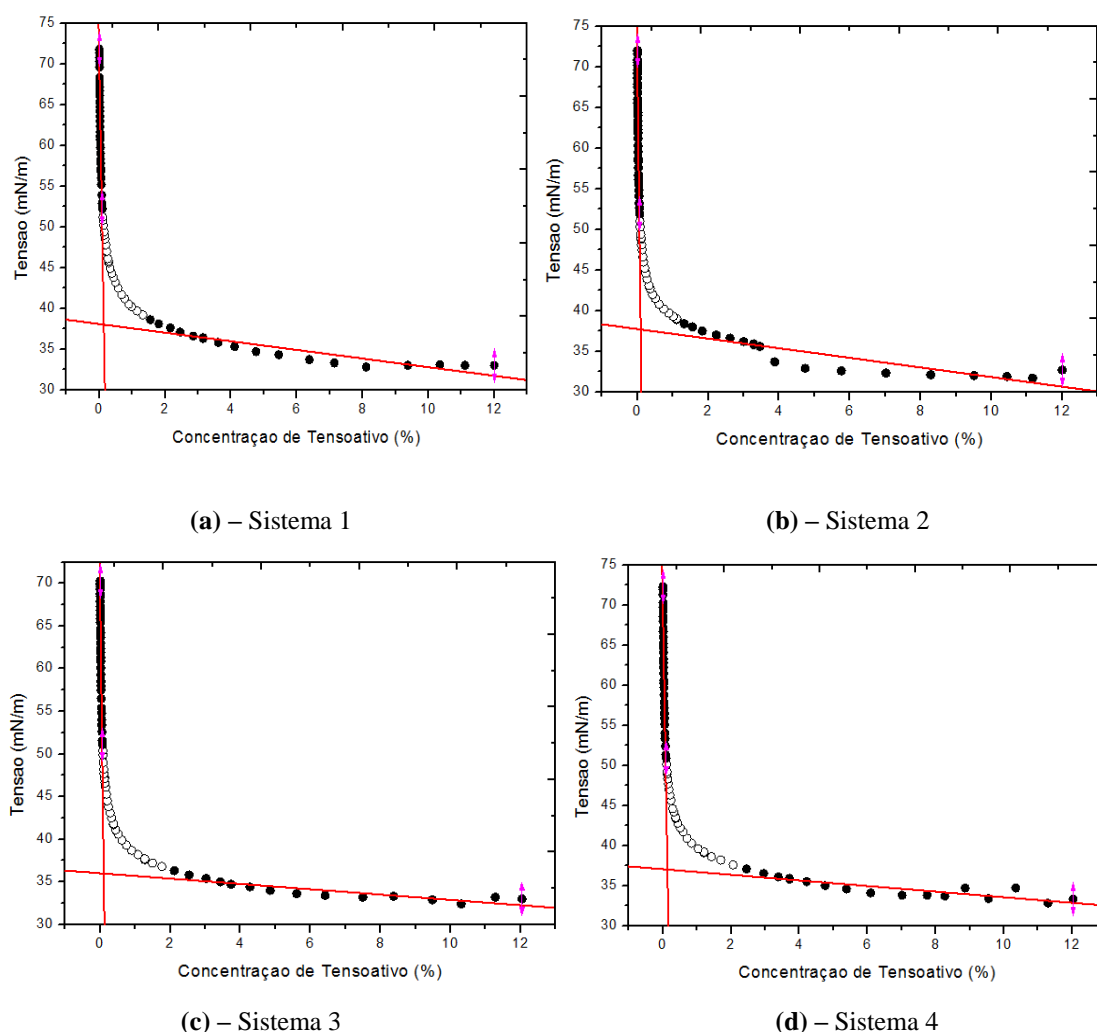
	Solução ácida com diferentes % HCl (FA)	Querosene (FO)	Alkonat L-90 (T)	n-Butanol (C)
Concentração	80%	2%	12%	6%

5.2. Obtenção do ponto limite de diluição da microemulsão

Teve o objetivo de analisar a influência da redução da concentração do tensoativo na tensão superficial dos sistemas de microemulsão e encontrar uma região favorável em concentração para a obtenção da nanoemulsão com baixas tensões superficiais.

Diluindo-se os sistemas com suas fases aquosas correspondentes até que chegassem a tensão superficial próxima à da água, ou seja, aproximadamente 72 mN/m, foi obtida uma curva tensão superficial versus concentração de tensoativo. A Figura 24 mostra essa relação para os quatro sistemas microemulsionados estudados.

Figura 24 – Relação entre Tensão superficial e Concentração de tensoativo dos sistemas microemulsionados



Analisando os gráficos da Figura 24, observa-se que a tensão superficial aumenta à medida em que é adicionada solução ácida ao sistema, uma vez que a concentração de tensoativo diminui. Percebe-se que em determinada faixa dos gráficos, a tensão superficial não varia muito com essa diminuição, isso ocorre devido as moléculas de água hidratarem as várias micelas presentes no sistema, enfraquecendo a ligação entre as moléculas de água, reduzindo a tensão. A medida que a fase aquosa ácida é adicionada e a concentração de tensoativo diminui, o número de micelas é reduzido até um ponto em que as moléculas de água necessárias para hidratá-las começam a ser tão pequenas que a tensão superficial começa a subir bruscamente, caracterizando o ponto de diluição máxima.

Nos gráficos da Figura 24, pode-se notar duas retas que se interceptam, elas são plotadas tomando-se duas regiões no gráfico: pontos que variam pouco a tensão à medida que a concentração é reduzida e regiões onde há grande aumento da tensão com pouca variação de concentração. O ponto onde estas retas se interceptam será um ponto aproximado em que

ocorre o aumento brusco da tensão. Para determinar esse ponto, deve-se conhecer a equação das duas retas de cada gráfico, desse modo, igualando as duas equações, obtém-se um valor em “x”.

1. Para o sistema 1:

$$\begin{aligned}y &= -233.x + 69,591 \text{ (equação da reta 1)} \\y &= -0,5637.x + 38,357 \text{ (equação da reta 2)} \\-233.x + 69,591 &= -0,5637.x + 38,357 \\x &= 0,133\%\end{aligned}$$

2. Para o sistema 2:

$$\begin{aligned}y &= -317,31.x + 68,3 \text{ (equação da reta 1)} \\y &= -0,622.x + 38 \text{ (equação da reta 2)} \\-317,31.x + 68,3 &= -0,622.x + 38 \\x &= 0,096\%\end{aligned}$$

3. Para o sistema 3:

$$\begin{aligned}y &= -320.x + 67,703 \text{ (equação da reta 1)} \\y &= -0,3435.x + 36,272 \text{ (equação da reta 2)} \\-320.x + 67,703 &= -0,3435.x + 36,272 \\x &= 0,098\%\end{aligned}$$

4. Para o sistema 4:

$$\begin{aligned}y &= -244,46.x + 68,872 \text{ (equação da reta 1)} \\y &= -0,3493.x + 37,05 \text{ (equação da reta 2)} \\-244,46.x + 68,872 &= -0,3493.x + 37,05 \\x &= 0,130\%\end{aligned}$$

Pode-se notar que os gráficos não variam significativamente entre si, desse modo, para todos os sistemas o ponto onde há o aumento brusco de tensão superficial acaba sendo praticamente o mesmo, por volta de 0,1% de tensoativo, o que indica que a variação da quantidade de H^+ nos sistemas não interfere em suas diluições. Isso acontece por que o tensoativo não sofre reações químicas com a presença do H^+ e a quantidade de água dissolve bem tanto o íon quanto o tensoativo, logo não faz significativa diferença a concentração de ácido na análise de diluição. Desse modo, para valores acima de 0,1% de tensoativo, uma nanoemulsão obtida de um desses sistemas microemulsionados ainda apresentaria baixa tensão superficial.

5.3. Tensão Superficial

As tensões superficiais dos quatro sistemas analisados são apresentadas na Tabela 6:

Tabela 6 – Tensão Superficial dos sistemas microemulsionados

Sistema	Tensão Superficial (mN/m)
Sistema 1	33,0
Sistema 2	32,7
Sistema 3	33,0
Sistema 4	33,3

Para os sistemas microemulsionados, suas tensões superficiais são exatamente o primeiro ponto do gráfico do sistema correspondente, ou seja, aquele ponto antes de ser adicionado água.

Pode-se notar que na Tabela 6, as tensões superficiais dos sistemas apresentam valores muito próximos, logo, é possível afirmar que a concentração do ácido no sistema não interferiu significativamente nesse parâmetro.

5.4. Diâmetro de Gotícula e Índice de Polidispersão

Nesta etapa foram obtidos resultados de diâmetro de gotículas dos sistemas microemulsionados, assim como os resultados de polidispersão. Os resultados do índice de polidispersão representam o quão dispersas estão essas partículas em tamanho, compreendendo valores de 0 a 1, onde quanto mais próximo de zero, mais disperso é o sistema. Segundo Lemos-Senna (2011), valores de dispersão superiores de 0,3 classificam os sistemas como monodispersos. A Tabela 7 mostra os valores destas análises para os quatro sistemas microemulsionados.

Tabela 7 – Diâmetros das gotículas e Índices de Polidispersão das microemulsões

Sistemas	Diâmetro de Gotícula (nm)	Índice de Polidispersão
Sistema 1	142,6	0,535
Sistema 2	149,8	0,472
Sistema 3	164,6	0,301
Sistema 4	146,3	0,505

Analisando a Tabela 7, percebe-se a princípio que para os quatro sistemas microemulsionados (sistemas de 1 a 4), o diâmetro se manteve muito próximo, ou seja, as diferentes concentrações ácidas não interferem significativamente no diâmetro. Pode-se observar também que os sistemas apresentaram tamanhos dentro da faixa de tamanho para partículas de uma microemulsão, onde, conforme a literatura (BOUCHEMAL, 2004), compreende valores que vão do 10 nm (nanômetro) à 300 nm, caracterizando a formação da microemulsão.

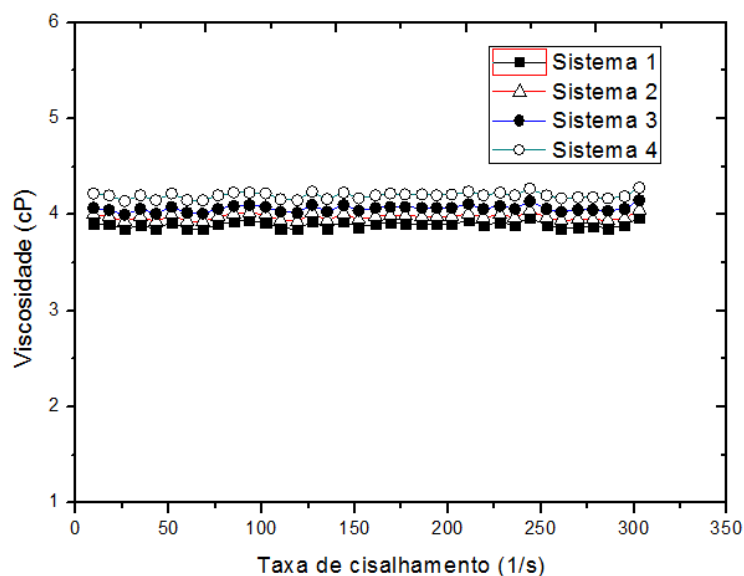
Quanto ao índice de polidispersão, este também apresenta valores muito próximos para todos os sistemas, como pode ser visto, ou seja, o ácido também não influencia significativamente. Valores superiores a 0,3 indicam que são sistemas monodispersos, segundo NEMEN & LEMOS-SENNA (2011).

5.5. Estudo reológico

A viscosidade é um parâmetro importante para análise de recuperação de óleo, uma vez que as viscosidades dos sistemas afetam diretamente o resultado de recuperação de petróleo. Fluidos mais viscosos tendem a possuir maior potencial de deslocamento do óleo, uma vez que diminuem o fluxo desse fluido por caminhos preferenciais, arrastando melhor o óleo.

Os gráficos da viscosidade em centiPoise (cP) em função da taxa de cisalhamento (1/s) dos sistemas microemulsionados são mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos sistemas microemulsionados



Através da Figura 25 é possível observar que os quatros sistemas microemulsionados apresentam viscosidades próximas. Percebe-se uma leve diferença, com um sutil aumento da viscosidade com o aumento da concentração ácida. Isto ocorre porque quanto maior a concentração de HCl, mais água é necessário para hidratá-lo, o que resta menos água “disponível” no sistema para se ligar as micelas, logo, quanto menor a quantidade de água disponível, mais o tensoativo influencia na viscosidade.

5.6. Concentração Hidrogeniônica (pH)

A Tabela 8 apresenta o pH dos sistemas microemulsionados estudados e suas soluções ácidas puras que compõem a fase aquosa de cada sistema. O ácido na fase aquosa dos sistemas foi neutralizado por meio de uma titulação com NaOH 0,9615 mol/L que fora padronizada por uma solução de Biftalato de Potássio.

Tabela 8 – pHs das soluções ácidas e dos sistemas microemulsionados

Solução ácida	pH	Sistemas	pH
1,5%	0,824	1	0,860
5%	0,225	2	0,350
10%	-0,072	3	0,049
15%	-0,240	4	-0,186

Constata-se que o pH dos sistemas é bastante ácido. Um pH baixo é necessário, para que possa reagir eficientemente com a rocha, além de dissolver possíveis partículas que estejam obstruindo os poros e prejudicando a permeabilidade. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 8, é possível observar também que os valores de pHs dos sistemas microemulsionados aumentam levemente em comparação às soluções puras, o motivo disso é que nos sistemas microemulsionados existem outros componentes que interagem com o ácido, o que reduz a concentração de H^+ .

5.7. Eficiência de inibição à corrosão

Essa análise tem como objetivo calcular o quanto os tensoativos nos sistemas microemulsionados conseguem inibir o efeito corrosivo da fase aquosa que os compõem. Para isso, foi medida a capacidade corrosiva das quatro soluções ácidas puras (i_{branco}): 1,5%. 5%, 10% e 15% de HCl. No caso, elas seriam a referência, ou branco, de cada respectivo sistema microemulsionado, e correspondem a 100% de corrosão.

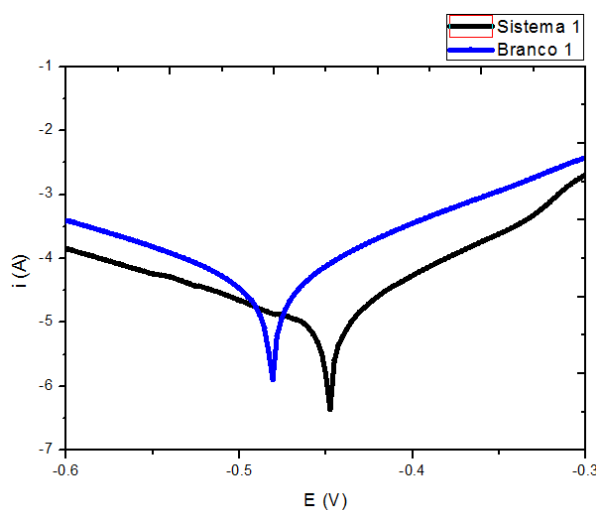
Ao medir também a capacidade corrosiva dos sistemas microemulsionados ($i_{amostra}$), pode-se calcular o quanto o tensoativo foi capaz de inibir a corrosão pela equação 11 (página 17). A Tabela 9 apresenta o grau de corrosão dos brancos, das amostras e a eficiência de corrosão, já calculada, de cada sistema.

Tabela 9 – Eficiência de inibição à corrosão dos sistemas microemulsionados

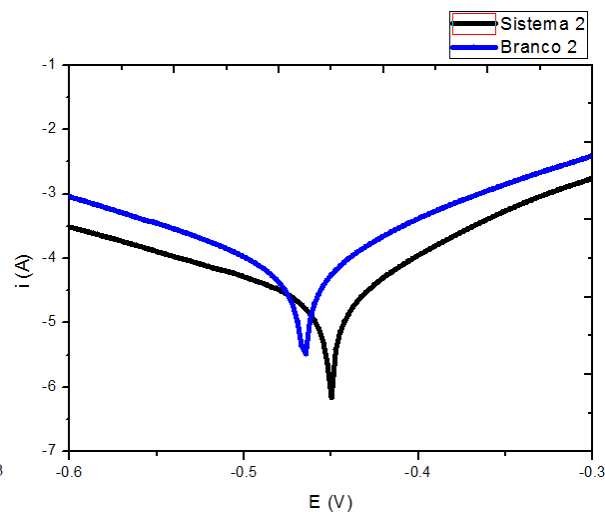
Branco		Amostra		
Solução ácida	i_{branco} (A/cm²)	Sistema	$i_{amostra}$ (A/cm²)	Eficiência (%)
1,5%	$9,737.10^{-5}$	1	$3,276.10^{-5}$	66,3
5%	$1,576.10^{-4}$	2	$6,186.10^{-5}$	60,8
10%	$1,239.10^{-4}$	3	$4,054.10^{-5}$	67,3
15%	$1,153.10^{-4}$	4	$5,185.10^{-5}$	65,6

A eficiência de corrosão apresentada na Tabela 9 representa o quanto o sistema microemulsionado foi capaz de inibir a corrosão se comparado a sua fase aquosa pura. É possível observar que todos os quatro sistemas microemulsionados tem eficiências de inibição acima de 60% do ataque ácido de sua fase aquosa aos metais. Isso acontece devido as micelas presentes na microemulsão servirem como um filme protetor para o metal, o que reduz a interação do H^+ presente no meio da solução com a superfície do metal. Esta é uma análise importante, visto que muitos são os equipamentos metálicos na exploração e produção de petróleo, logo quanto menos esses equipamentos se desgastarem, melhor. A Figura 26 mostra as curvas de Tafel obtidas durante os testes de potenciometria para estimar a eficiência de inibição de corrosão.

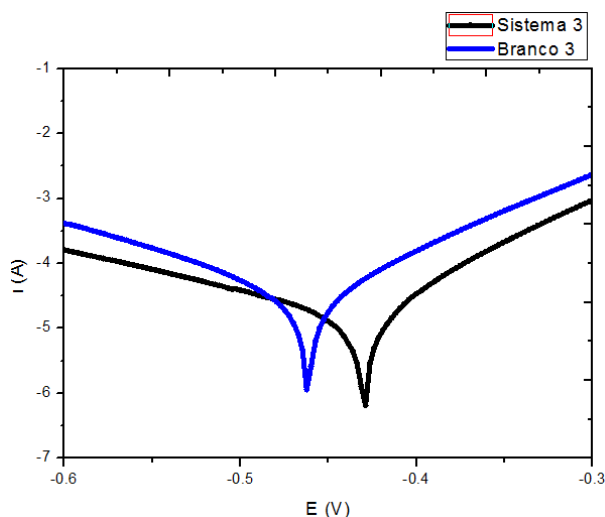
Figura 26 – Curvas de Tafel dos sistemas microemulsionados e suas respectivas soluções ácidas (brancos)



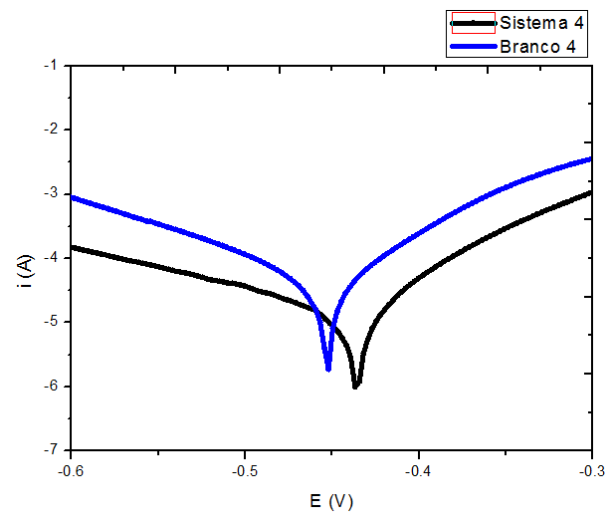
(a) – Sistema 1 e Solução 1,5% HCl (Branco 1)



(b) – Sistema 2 e Solução 5% HCl (Branco 2)



(c) – Sistema 3 e Solução 10% HCl (Branco 3)



(d) – Sistema 4 e Solução 15% HCl (Branco 4)

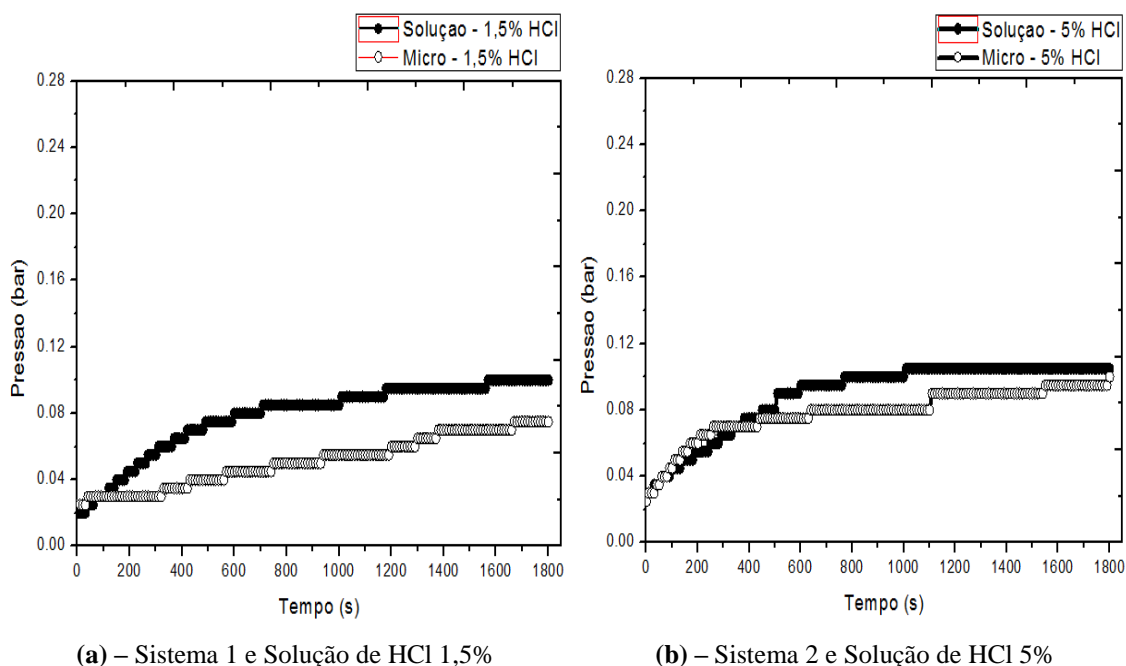
A partir da análise das curvas, observa-se que os sistemas (curvas pretas) diminuem a corrente de corrosão (i_{corr}) em relação ao seu branco (curvas azuis), o que gera a eficiência desses sistemas em reduzir a corrosão. Além disso, apresentam comportamento de adsorção que os caracterizam como inibidores de corrosão do tipo catódico, uma vez que apresentam a curva deslocando para o lado direito, aumentando o potencial de equilíbrio (E_{eq}).

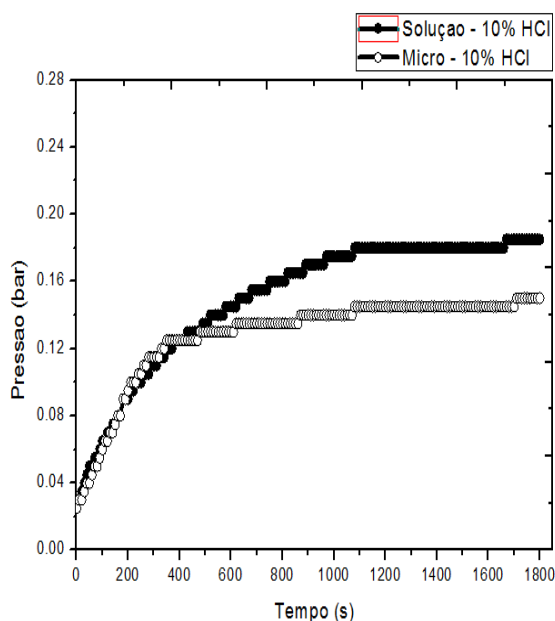
5.8. Cinética de Reação

Para demonstrar a eficiência dos sistemas em retardar a velocidade que o ácido reage com a rocha calcária, esta reação foi realizada em um ambiente confinado, de modo que o aumento da pressão causado pela liberação de CO_2 , oriundo da reação, fosse anotado. Como pode ser observado pela reação (reação 1, página 14) entre a rocha e o ácido, há a liberação de CO_2 .

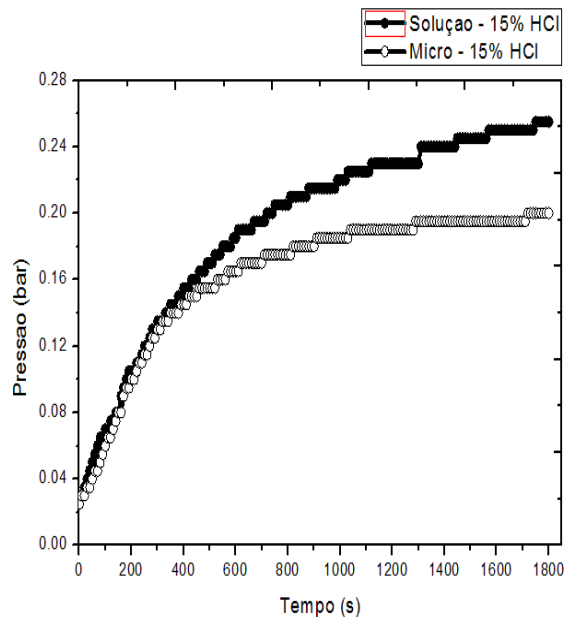
Inicialmente, foram analisadas as soluções ácidas que compõem os sistemas microemulsionados, ou seja, sem nenhum agente retardante (tensoativo) e, na sequência, a microemulsão. As soluções ácidas colocadas para reagir apresentavam volume de 160 mL, enquanto os sistemas microemulsionados tinham 200 mL, isso porque a quantidade de íons H^+ e Cl^- em solução ou no sistema seria a mesma, visto que 80% do sistema microemulsionado, ou 160 mL dele, era composto por solução ácida. A Figura 27 apresenta as curvas de pressão em função do tempo de análise para os sistemas microemulsionados 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 4 (d), comparando as suas respectivas fases aquosas puras.

Figura 27 – Velocidade de reação dos sistemas microemulsionados e das soluções ácidas





(c) – Sistema 3 e Solução de HCl 10%



(d) – Sistema 4 e Solução de HCl 15%

Nessa análise a pressão está diretamente relacionada à velocidade de reação, uma vez que quanto mais rápido a pressão sobe, mais CO_2 é liberado devido o ácido reagir mais rapidamente com a rocha. Como pode ser observado, apesar das duas curvas, em cada gráfico, apresentarem as mesmas concentrações de ácido, elas possuem comportamentos diferentes em um intervalo de tempo de 1800 segundos. Nota-se que as curvas que representam os sistemas microemulsionados atingem menores pressões no mesmo espaço de tempo, o que comprova a capacidade do sistema em retardar a reação do ácido com a rocha. Isso acontece por que uma vez que o tensoativo forma uma micela direta, o H^+ contido na fase dispersante, tende a ser atraído pelo grupo hidroxila presente na parte polar do tensoativo (Figura 13, página 33), desse modo, reduzindo a interação do HCl com a rocha e, com isso, reduzindo a velocidade com que reagem. A redução da pressão é observada para todos os quatro sistemas.

O objetivo de retardar a reação é importante devido a necessidade do sistema ácido de permear mais por entre os poros da rocha, desse modo, conseguir ir mais fundo na formação e desobstruir possíveis danos que lá estejam concentrados, melhorando a permeabilidade.

A Tabela 10 mostra a pressão máxima que todos os sistemas e soluções alcançaram após trinta minutos de análise (ou 1800 segundos).

Tabela 10 – Pressão máxima atingida pelas soluções ácidas e sistemas microemulsionados

Solução ácida	Pressão (bar)	Sistema microemulsionado	Pressão (bar)
1,5%	0,090	1	0,075
5%	0,105	2	0,095
10%	0,185	3	0,150
15%	0,255	4	0,200

5.9. Porosidade dos *plugs*

A Tabela 11 mostra a porosidade (\emptyset) dos *plugs* que foram utilizados nos ensaios de recuperação, bem como a altura (h), diâmetro (d) e volume poroso (V_p) necessário para calcular a porosidade de cada *plug*.

Tabela 11 – Porosidade dos *plugs* de calcário

Plug	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	V_p (cm³)	Porosidade (%)
I	4,85	3,78	19,75	36,29
II	4,64	3,78	19,44	37,33
III	4,03	3,78	16,73	36,99
IV	5,28	3,78	20,54	34,66
V	4,42	3,78	21,11	42,55

Vários *plugs* foram retirados da rocha, cortados, calcinados e levados para o porosímetro. Dentre eles, os cinco que apresentaram a porosidade e volume poroso mais próximos entre si foram levados para os ensaios de recuperação, pois, visto que a rocha calcária é muito heterogênea, porosidades muito distantes podem gerar erros.

5.10. Permeabilidade dos *plugs*

As permeabilidades dos *plugs* de calcário foram calculadas com base na lei de Darcy (equação 2, página 7). Segundo essa lei, para o cálculo da permeabilidade, se faz necessário conhecer a viscosidade do fluido (μ), variação da pressão (Δp) que é aplicada para que ele permeie pela rocha (*plug*), o comprimento (L) do *plug*, a área da seção reta (A) e a vazão (Q) com que este fluido atravessa o *plug*. A área da seção reta é igual para todos os *plugs*, pois todos apresentam o mesmo diâmetro, o comprimento é a própria altura dele e ambos, diâmetro e comprimento, são dados na Tabela 11.

A vazão e a variação da pressão foram obtidas através da saturação do *plug* com solução salina de KCl no simulador de reservatório. A vazão de bombeio (ou de entrada) foi igual à 1 mL/minuto para todos os cinco *plugs*, entretanto, a vazão de saída não foi a mesma da de entrada e variou de *plug* pra *plug*. A Tabela 12 fornece os valores de vazão de saída da solução salina, pressão, área da seção reta e a permeabilidade absoluta de cada plug para uma viscosidade de solução salina igual a 10^{-3} Pa.s.

Tabela 12 – Permeabilidade dos *Plugs* analisados

Plug	Área (cm²)	Pressão (Pa)	Vazão (cm³/s)	Permeabilidade (mD)
I	11,22	22500	0,006	11,5
II	11,22	2500	0,0118	195,2
III	11,22	7000	0,006	30,8
IV	11,22	2000	0,006	141,2
V	11,22	2500	0,0112	176,5

Percebe-se, ao avaliar a Tabela 12, uma relevante diferença de permeabilidade dos *plugs* I e III em relação aos demais, isso acontece devido a heterogeneidade da rocha. Uma vez apresentando menor permeabilidade, a pressão para que o fluido passe tende a ser maior, o que explica os maiores valores de pressão para os *plugs* I e III.

5.11. Ensaios de recuperação avançada de petróleo com os sistemas microemulsionados

Os ensaios de recuperação de petróleo foram realizados com o intuito de avaliar o potencial de deslocamento do óleo no meio poroso por injeção de microemulsões ácidas. Para cada ensaio, utilizou-se um *plug* de calcário que irá simular a rocha reservatório na qual o óleo está contido, para tanto, é necessário saturá-lo. Ele é primeiramente saturado com salmoura (solução 2% de KCl) que representa a própria água conata do reservatório, em seguida, é saturado com óleo da região de Ubarana. A saturação da rocha, tanto com água como com óleo, é feita deixando-se passar aproximadamente quatro volumes porosos e meio de cada fluido. As saturações de cada *plug* são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Saturação dos *plugs* por água conata (S_{wi}), óleo (S_o) e o total (S_T).

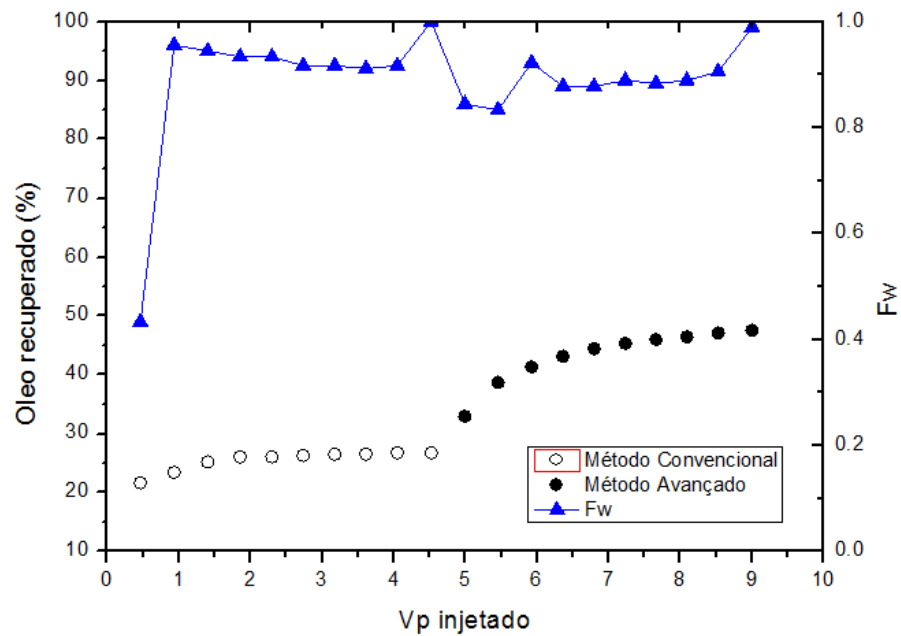
Plug	S_w	S_o	S_T
I	25,5%	73,0%	98,5%
II	30,7%	66,6%	97,3%
III	32,0%	55,0%	87,0%
IV	27,0%	58,4%	85,4%

De acordo com a Tabela 13, percebe-se que a saturação total não chega a 100%. Isso ocorre devido os fluídos contidos nos *plugs* não conseguirem preencher o *plug* por completo, situação em que, possivelmente, apenas fluídos gasosos conseguiriam.

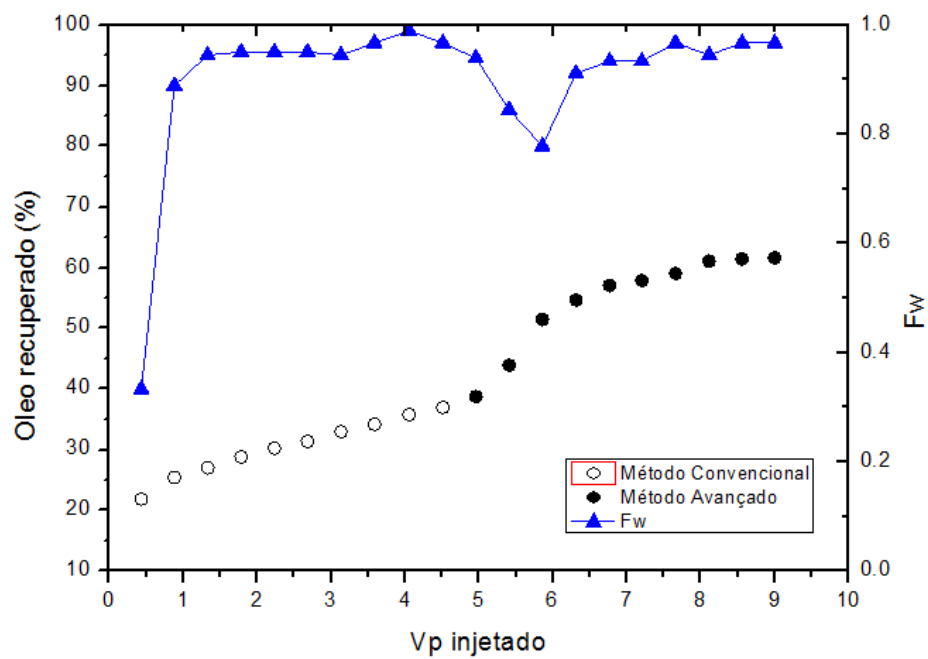
Após a etapa de saturação, inicia-se a recuperação, ou seja, a retirada do óleo que permaneceu dentro do *plug*. O volume total utilizado para cada método de recuperação, convencional e avançado, respectivamente, foi de aproximadamente três volumes porosos. Esse volume utilizado é padrão, pois o óleo recuperado mantém-se constante para volumes maiores, prevalecendo a recuperação do fluído injetado.

A Figura 28 apresenta os gráficos dos resultados dos ensaios de recuperação convencional e avançado com os sistemas microemulsionados. Eles apresentam a porcentagem de óleo recuperado em função do volume poroso (V_p) injetado e o fluxo fracionário dos fluidos injetados (F_w). A curva representa a produção acumulada de óleo ao longo do processo de recuperação.

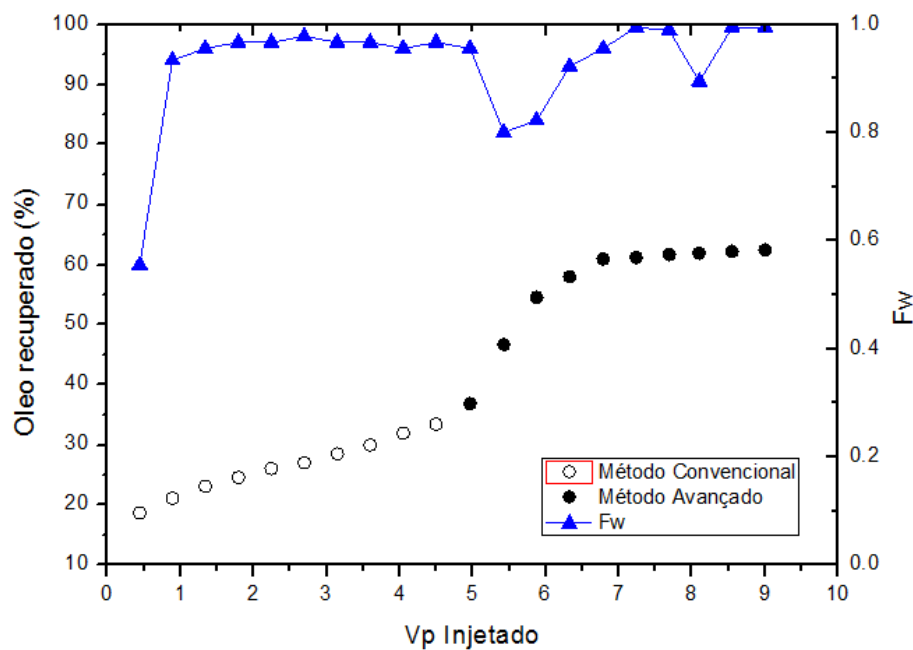
Figura 28 – Gráficos das eficiências de deslocamento dos sistemas microemulsionados



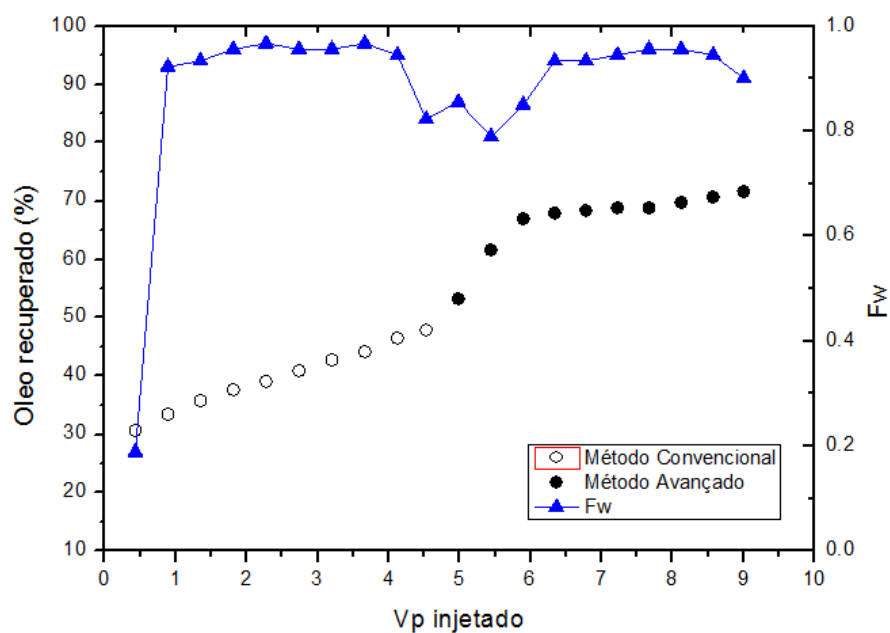
(a) – Sistema 1



(b) – Sistema 2



(c) – Sistema 3



(d) – Sistema 4

Ao analisar a Figura 28 observa-se o aumento da recuperação de óleo ao sair do método convencional (pontos brancos) para o método avançado (pontos pretos), mostrando a capacidade que os sistemas microemulsionados possuem em aumentar a recuperação de óleo. Esse aumento acontece devido às propriedades dos sistemas microemulsionados que possuem baixas tensões e maiores viscosidades se comparadas à salmoura utilizada no método convencional. Nota-se que o Fw cresce a princípio e logo após se mantém constante, tal como

a produção de óleo. Em seguida, ao mudar de fluido deslocante, a curva Fw sofre uma queda, uma vez que ele eleva o volume de óleo recuperado e, conseqüentemente, reduz a produção de fluido injetado até se manter constante novamente.

A Tabela 14 mostra os valores calculados das eficiências de recuperação de cada método, convencional (E_{dC}) e avançado (E_{dA}), em cada análise, bem como o total (E_{dT}).

Tabela 14 – Resultados dos ensaios de recuperação dos métodos convencional e avançado para os plugs selecionados

Propriedade	Plug I	Plug II	Plug III	Plug IV
Sistema (microemulsinado)	1	2	3	4
Concentração de HCl na Fase Aquosa	1,5%	5%	10%	15%
Permeabilidade (mD)	11,5	195,2	30,8	141,2
E_{dC}	27%	37%	32%	47%
E_{dA}	28%	39%	44%	48%
E_{dT}	48%	62%	63%	72%
ROIP _{convencional}	27%	37%	32%	47%
ROIP _{sistema}	21%	25%	31%	25%
ROIP _{total}	48%	62%	63%	72%

Analisando as eficiências de deslocamento pelo método convencional (E_{dC}) apresentadas na Tabela 14, nota-se variações significativas na porcentagem de óleo recuperado, sendo que o mesmo fluido (salmoura) foi utilizado nos ensaios de recuperação. Esse comportamento é devido à heterogeneidade da rocha calcária. Permeabilidades menores refletem em maiores dificuldades de deslocar o óleo e, como também pode ser visto na Tabela 14, os ensaios de recuperação que apresentaram menores E_{dC} , foram aqueles os quais os plugs utilizados apresentam menores permeabilidades.

Com respeito a eficiência de deslocamento pelo método avançado (E_{dA}), ela representa a porcentagem de óleo que restou no *plug* após o método convencional e que ainda pôde ser recuperado pelo sistema microemulsionado. Nota-se através dos resultados (Tabela 14) que aquele que se mostrou mais eficiente foi a microemulsão 4, seguido pelas microemulsões 3, 2 e 1. É possível observar que à medida que a concentração de ácido no sistema microemulsionado aumenta, mais o sistema se mostra eficiente no deslocamento do óleo. O aumento dessa eficiência se dá devido a maior reação entre os sistemas ácidos mais

concentrados e a rocha. Essa reação ácido-rocha consegue desobstruir canais porosos que estejam obstruídos, criar caminhos que liguem um canal ao outro ou até mesmo formar novos canais, os chamados *wormholes*, aumentando assim a permeabilidade da rocha.

A recuperação de óleo *in place* representa o quanto o método de recuperação, convencional ($ROIP_{convencional}$) ou avançado ($ROIP_{avançado}$), foi capaz de deslocar da saturação inicial de óleo no *plug*. A recuperação de óleo *in place* total ($ROIP_{total}$) é o valor total de óleo deslocado pelo ensaio de recuperação, ou seja, é a soma dos resultados obtidos pelos métodos convencional e avançado. A Figura 29 mostra a aparência de cada *plug* após os testes de recuperação.

Figura 29 – *Plugs* de calcário após ataque ácido da recuperação avançada



(a) – *Plug* I

(b) – *Plug* II



(c) – Plug III

(d) – Plug IV

É possível observar canais que foram formados devido a reação do ácido com a rocha, os *wormholes*. No *plug* I não foi observado o surgimento de novos canais, isso ocorre devido o sistema utilizado ter baixa concentração ácida e baixa permeabilidade da rocha, assim a eficiência de recuperação tende a ser menor. Na recuperação utilizando o *plug* II, percebe-se na rocha que um canal foi formado, permitindo um aumento de permeabilidade que reflete na maior porcentagem de óleo recuperado ao utilizar o sistema 2. Para o *plug* III, apesar de apresentar a menor permeabilidade (Tabela 11), os canais formados, devido ataque da maior concentração ácida do sistema 3, foram suficientes para promover uma eficiência de recuperação de 44% (Tabela 14), superiores as eficiências de deslocamento que os sistemas 2 e 1 proporcionaram. Por fim, para o *plug* IV é possível observar na Figura 29 (d) que houve uma reação mais intensa entre o sistema e a rocha, e esta apresenta-se mais desgastada, isso era esperado, pois o sistema 4 utilizado apresenta a maior concentração de ácido dentre os demais, o que reflete em mais canais formados e maior incremento de permeabilidade, levando a apresentar a maior eficiência de recuperação, com 48% de óleo recuperado.

Desse modo, tem-se que o principal responsável pelo aumento da eficiência de recuperação, dentre os sistemas microemulsionados analisados, é a reação mais intensa que os sistemas ácidos mais concentrados têm com a rocha, uma vez que praticamente não há diferenças na tensão superficial e no diâmetro de partícula. Esses dois parâmetros são importantes para a recuperação, pois tensões superficiais menores, tendem a reduzir também a tensão interfacial entre o sistema e o óleo, deslocando mais facilmente esse fluido. Já

diâmetros de partículas menores permitem que o sistema interaja mais facilmente com o óleo, pois maior será a área de contato.

Como foi visto no gráfico da Figura 25, a viscosidade foi um parâmetro analisado que resultou em uma leve diferença com a variação da concentração ácida. A variação foi muito pequena para que gerasse um diferencial na recuperação, entretanto, valores maiores de viscosidade tendem a contribuir com maiores porcentagens de óleo recuperado, uma vez que diminui a tomada do fluído injetado por caminhos preferenciais.

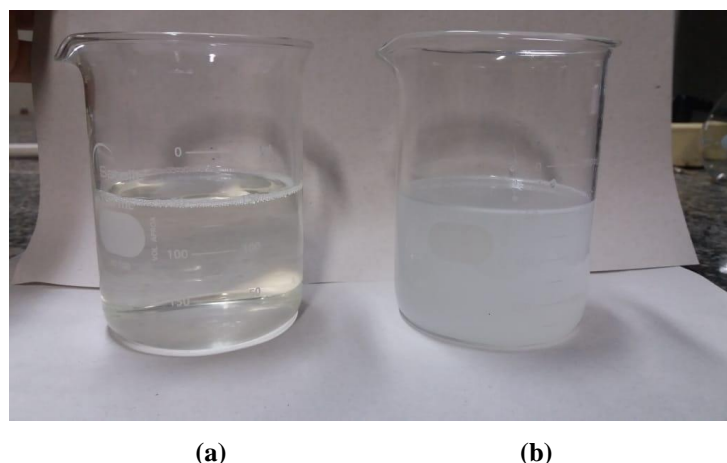
5.12. Obtenção da nanoemulsão

O sistema de microemulsão escolhido como precursor da nanoemulsão foi o sistema 4, pois foi aquele que apresentou maior eficiência de recuperação. Como a matéria ativa (tensoativo) é o produto de maior custo, buscou-se então um sistema com menores concentrações de tensoativo para avaliar se ainda apresentaria eficiência de recuperação satisfatória em comparação com a microemulsão de partida.

Foi escolhido um ponto onde o novo sistema, ao ser diluído com solução de HCl 15%, apresentasse 4% de tensoativo, entretanto, pelo gráfico (d) da Figura 22, nota-se que um ponto com essa concentração de matéria ativa apresenta-se dentro da região turva. Desse modo, foi obtido um sistema nanoemulsionado, pelo método da diluição, com o objetivo de alcançar a concentração de tensoativo desejada. Vale salientar que o sistema deve apresentar concentrações superiores a 0,1% de C/T, uma vez que abaixo disso a tensão aumenta consideravelmente, como foi observado pelo gráfico (d) da Figura 23.

Através da diluição com agitação constante, as micelas da microemulsão conseguem se rearranjar de tal modo que a nanoemulsão é formada, pois as micelas tendem a se dividir para formar mais micelas com tamanhos menores, sendo desse modo, não obtida espontaneamente, o que caracteriza um sistema nanoemulsionado. A Figura 30 mostra dois sistemas: uma emulsão e uma nanoemulsão de iguais proporções dos componentes; onde a única diferença foi a forma com que foram obtidas.

Figura 30 (a) Nanoemulsão; (b) Emulsão



A Figura 30 (a) mostra uma nanoemulsão, que foi obtida através do método de diluição, enquanto a Figura 30 (b), uma emulsão, obtida apenas misturando os componentes. É nítida a diferença visual entre os dois sistemas, enquanto um apresenta-se turvo, característica da emulsão, a nanoemulsão apresenta-se transparente, característica desses sistemas, o que comprova que ela foi de fato obtida. O sistema nanoemulsionado foi denominado de sistema 5 e sua composição, após diluição do sistema 4, é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Composição do sistema nanoemulsionado

	Solução ácida (FA)	Querosene (FO)	Alkonat L-90 (T)	n-Butanol (C)
Concentração	93,33%	0,67%	4%	2%

5.13. Caracterização da nanoemulsão

A caracterização da nanoemulsão seguiu o mesmo procedimento realizado para as microemulsões. A Tabela 16 mostra os resultados de tensão superficial, diâmetro de gotícula, índice de polidispersão, concentração hidrogeniônica (pH) e corrosão do sistema 5.

Tabela 16 – Resultado das caracterizações da nanoemulsão (sistema 5)

	Tensão Superficial (mN/m)	Diâmetro de Partícula (nm)	Índice de Polidispersão	pH	Inibição de Corrosão (%)
Sistema 5	35,6	10,6	0,122	-0,230	55

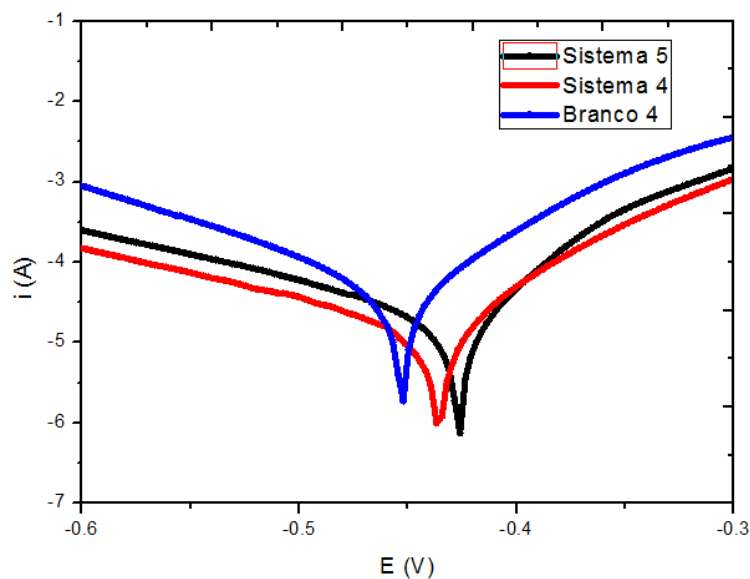
Com respeito a tensão superficial, tem-se que a maior diferença entre as tensões é encontrada ao comparar os quatro sistemas microemulsionados (Tabela 6) com a nanoemulsão, isso já era esperado, pois a nanoemulsão apresenta menores concentrações de tensoativo. Nota-se, porém que mesmo apresentando um terço da quantidade de tensoativo da microemulsão de origem, ela ainda apresenta baixas tensões, o que ainda confere ao sistema um potencial para utilização na recuperação avançada. O motivo da baixa tensão da nanoemulsão é a quantidade de tensoativo que a compõe ainda se apresenta dentro da faixa em que a curva de diluição tem pouca variação de tensão com a concentração de matéria ativa.

Em relação ao diâmetro de partícula, o diâmetro do sistema 5 é bem menor se comparado aos demais sistemas (Tabela 7), isso porque as nanoemulsões geralmente tendem a apresentar menores diâmetros. Esta não é uma característica que define a diferença entre os sistemas microemulsionados e os nanoemulsionados, mas é uma evidência dessa diferença. Nota-se que a nanoemulsão é também mais dispersa que as microemulsões, isso ocorre devido a forma de obtenção da nanoemulsão que quebra micelas maiores para rearranjá-las em tamanhos menores. Desse modo, os tamanhos obtidos são mais variados e influenciam no índice de polidispersão.

A nanoemulsão, por possuir mais fase aquosa que os sistemas microemulsionados, apresenta um pH entre os valores de pHs do sistema microemulsionado de origem (sistema 4) e o da solução que compõe sua fase aquosa (solução ácida com 15% de HCl).

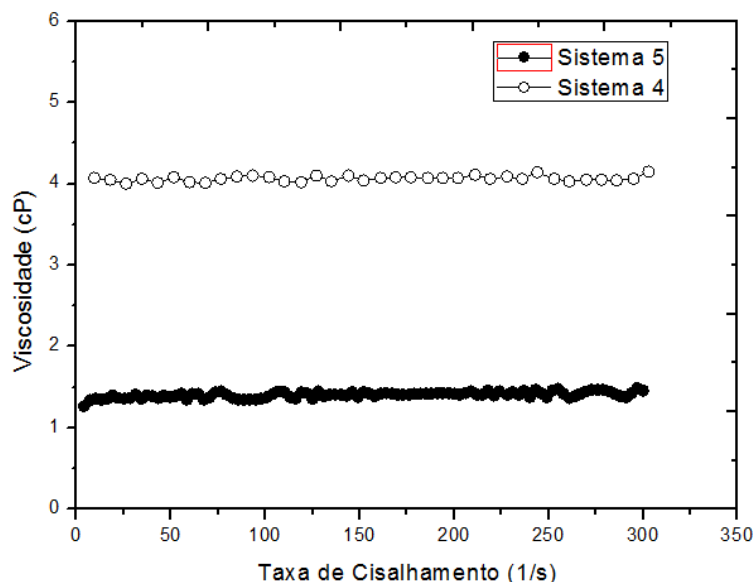
De acordo com a Tabela 9, é visto que todos os sistemas microemulsionados apresentaram eficiências de inibição de corrosão superiores a 60%, já para a nanoemulsão, esse valor caiu para 55%. Este efeito já era esperado, uma vez que a nanoemulsão apresenta menor concentração de tensoativo em sua composição, o que a faz inibir menos os efeitos de corrosão frente um sistema com três vezes sua concentração. A Figura 31 mostra as curvas de Tafel dos sistemas 4, 5 e o branco 4. É observado que o sistema 4 e 5 (curvas vermelha e preta, respectivamente) apresentam-se muito próximas, o que explica a pouca diferença entre a inibição de corrosão dos dois sistemas, entretanto o sistema 4 ainda apresenta menor corrente de corrosão.

Figura 31 – Curva de Tafel dos sistemas 4, 5 e solução ácida 15% HCl



Para a nanoemulsão, a viscosidade em função da taxa de cisalhamento é apresentada na Figura 32. Neste gráfico, a viscosidade da nanoemulsão é plotada em conjunto com a da sua microemulsão de origem (sistema 4).

Figura 32 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento do sistema 4 (12% tensoativo; 6% cotensoativo; 80% FA, 2% FO) e 5 (4% tensoativo; 2% cotensoativo, 93,3% FA; 0,67% FO)

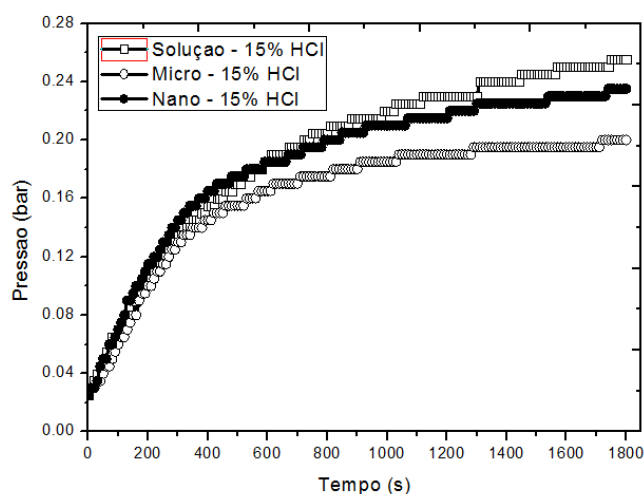


Analisando o gráfico da Figura 32, observa-se a diferença entre as viscosidades dos dois sistemas. O motivo da diferença é a concentração de tensoativo e de água livre no sistema. É sabido que o tensoativo confere viscosidade ao sistema, logo, como a nanoemulsão

possui um terço dessa concentração, em relação ao sistema de origem, e mais água livre por estar mais diluído, era de se esperar que sua viscosidade fosse menor.

A Figura 33 mostra a cinética de reação entre a rocha calcária e a nanoemulsão. Os dados do aumento da pressão em função do tempo foram plotados em conjunto com sua microemulsão de origem (sistema 4) e a fase aquosa que as compõem.

Figura 33 – Cinética de reação da rocha com o Sistema 5 (4% tensoativo; 2% cotensoativo, 93,3% FA; 0,67% FO), sistema 4 (12% tensoativo; 6% cotensoativo; 80% FA, 2% FO) e solução de HCl 15%



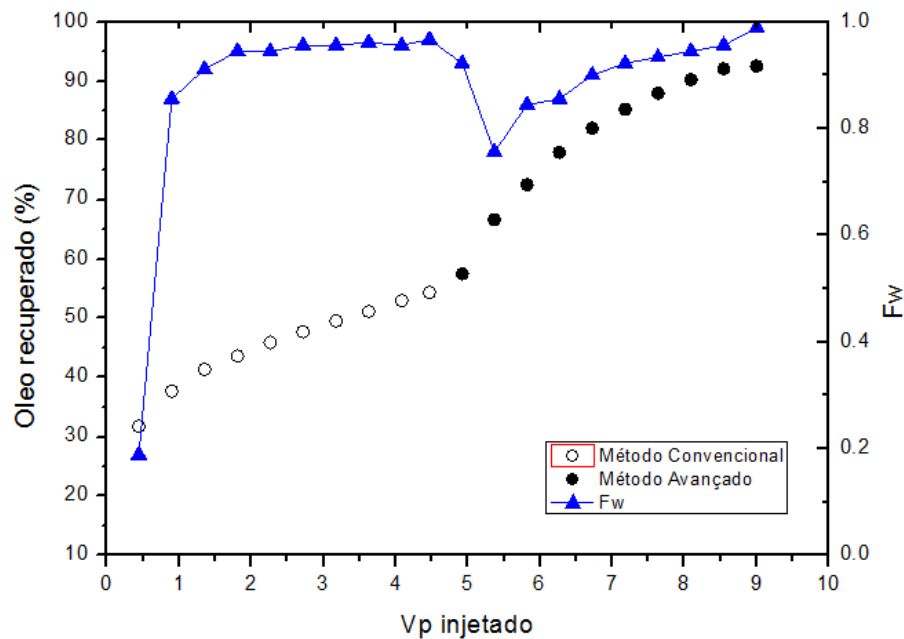
É possível observar o quanto o tensoativo interfere na velocidade de reação. Sabe-se que a nanoemulsão apresenta 4% de matéria ativa, ao passo que a micro apresenta 12%, desse modo, era de se esperar que a curva dos pontos pretos, na Figura 32, que representa a nanoemulsão, se apresentasse entre as curvas da microemulsão e da solução ácida 15%. A pressão máxima atingida pelo sistema 5 foi de 0,235 bar. Desse modo, observa-se que apesar da baixa quantidade de tensoativo, o sistema foi eficiente em retardar a reação ácido-rocha, entretanto, é inferior à sua microemulsão de origem.

5.14. Ensaios de recuperação de petróleo utilizando a nanoemulsão (sistema 5)

Quanto a etapa de saturação, o plug utilizado no ensaio de recuperação com a nanoemulsão apresentou um total de 78,2% (S_T), sendo desse valor, 19,2% (S_w) de salmoura e 59,0% (S_o) de óleo.

Assim como para os sistemas microemulsionados, o gráfico da Figura 34 apresenta a porcentagem de óleo recuperado à medida em que era injetada salmoura e nanoemulsão.

Figura 34 – Eficiência de recuperação de petróleo por nanoemulsão



Ao comparar com os gráficos da Figura 28, percebe-se na Figura 34, um aumento na recuperação de óleo ao passar do método convencional para o avançado, o que implica também na capacidade que nanoemulsões possuem em deslocar o óleo. Esse aumento reflete no Fw, uma vez que este sofre uma queda, devido o maior volume de óleo que é recuperado.

A Tabela 17 mostra as porcentagens de óleo recuperado pelo método convencional, avançado, total, o *plug* utilizado, e as recuperações *in place* pelos métodos convencional, avançado e a total.

Tabela 17 - Eficiências de recuperação pelos métodos convencional e avançado com a nanoemulsão

Característica	Plug V
Sistema (nanoemulsionado)	5
Concentração de HCl na Fase Aquosa	15%
Permeabilidade (mD)	176,5
E_{dC}	54%
E_{dA}	84%
E_{dT}	93%
$ROIP_{convencional}$	54%
$ROIP_{sistema}$	39%
$ROIP_{total}$	93%

Como pode ser observado na Tabela 17, o ensaio de recuperação utilizando a nanoemulsão apresentou uma boa eficiência de recuperação. Isso se dá devido a boa permeabilidade inicial do *plug* de 176,5 mD, o que explica a boa recuperação de óleo pelo método convencional. No método avançado, o sistema consegue recuperar 84% do óleo que restou no *plug* (E_{dA}) após o método convencional. Essa alta recuperação ocorre devido a menor concentração de tensoativo no sistema, o que deixa o ácido mais livre para reagir com a rocha, aumentando consideravelmente sua permeabilidade, devido ao grande número de canais formados, como pode ser visto na Figura 35.

Figura 35 – Plug V pós ataque ácido na recuperação avançada



Como pode ser visto na Figura 35, o *plug* V apresenta-se bem mais desgastado que os demais *plugs* da Figura 29, comprovando a maior reação do sistema com a rocha.

Vale frisar que devido o ácido estar mais livre, ele reage com a rocha mais rapidamente e, desse modo, não conseguirá permear e desobstruir poros mais no fundo de um reservatório real. No caso da análise, como se trata de um reservatório (*plug*) pequeno, todo ele pôde ser permeado e estar em contato pelo ácido, assim possivelmente tanto seus poros foram desobstruídos como novos canais poderão ser formados à medida que mais sistema era injetado.

Além da maior permeabilidade obtida pelo uso do sistema, ele ainda apresenta tensões superficiais semelhantes as microemulsões, tornando-o um potencial fluido deslocante de óleo. A viscosidade da nanoemulsão é menor quando comparada aos sistemas microemulsionados, o que poderia contribuir para menores eficiências de recuperação,

entretanto, o grande aumento na permeabilidade da rocha prevaleceu, tornando o sistema 5 o mais eficiente no processo de recuperação avançada.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

6 – CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de sistemas microemulsionados e nanoemulsionado ácidos, com diferentes concentrações de HCl na fase aquosa dos sistemas, além de analisar como a diferença dessa concentração influencia na recuperação avançada de petróleo em rochas calcárias.

De acordo com os diagramas obtidos, concluiu-se que a concentração do ácido na fase aquosa dos sistemas estudados e na faixa estudada, não representa influência significativa nas regiões de equilíbrio dos diagramas de fases, uma vez que todos se apresentam muito semelhantes. Além disso, através dos diagramas foi possível delimitar a região de Winsor IV, região em que o sistema se apresenta estável, na qual foi selecionado um ponto com a mesma composição para a obtenção de quatro sistemas microemulsionados.

Concluiu-se que foi possível obter e caracterizar uma nanoemulsão, por diluição de um sistema microemulsionado, e ela apresentou todas as características físicas esperadas para esse tipo de sistema.

A concentração de ácido na fase aquosa dos quatro sistemas microemulsionados escolhidos também não influenciou na tensão superficial, diâmetro de partícula e índice de polidispersão. Para a tensão superficial, o que influencia é a concentração de tensoativo, como é visto nas menores tensões dos sistemas microemulsionados quando comparadas ao sistema nanoemulsionado. Quanto ao diâmetro de partículas e índice de polidispersão, como a concentração ácida não influencia, as quatro microemulsões têm valores muito próximos e dentro da faixa de tamanho descrita na literatura, a nanoemulsão, no entanto, apresenta um diâmetro menor, característico desses sistemas.

A viscosidade dos sistemas microemulsionados foi um parâmetro que teve um leve aumento com o aumento da concentração ácida.

Com respeito a inibição de corrosão, foi observado que todos os sistemas microemulsionados apresentam valores de inibição acima de 60%, enquanto a nanoemulsão por apresentar menor concentração de tensoativo e maior volume de água, apresentou poder inibidor de 55%.

Para a cinética de reação, conclui-se que o tensoativo retarda a reação ácido/rocha, uma vez que durante a análise a pressão do sistema é reduzida em um determinado espaço de tempo.

A cinética da reação ácido/rocha se mostrou importante nos ensaios de recuperação, uma vez que sistemas com maiores concentrações de ácido reagiram mais com a rocha, aumentando sua permeabilidade e levando a melhores eficiências de recuperação.

A concentração de ácido nos sistemas microemulsionados foi o parâmetro que mais influenciou na recuperação avançada nos quais se obteve 28%, 39%, 44% e 48% para as concentrações de ácido de 1,5%, 5%, 10% e 15%, respectivamente.

O sistema nanoemulsionado (composição: 93,33% de FA, 0,67% de FO, 4% de tensoativo e 2% de cotensoativo) apresentou maior eficiência de recuperação na etapa avançada (84%) quando comparado às microemulsões, isto ocorre devido a menor porcentagem de tensoativo que deixa o ácido mais livre para reagir com a rocha aumentando a sua permeabilidade.

A realização deste trabalho mostrou que as microemulsões e nanoemulsões ácidas são sistemas eficientes quando aplicadas na recuperação avançada com a vantagem de permear a rocha de forma mais homogênea e diminuir a corrosão dos equipamentos em valores próximos a 60%, constituindo-se uma alternativa para aplicação na área.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS **BIBLIOGRÁFICAS**

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ANAZI, H. A., NASR-EL-DIN, H. A., & SAFWAT, M. K. Proceedings on the International Symposium on Formation Damage Control of SPE; Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX, 1998.

ALBERTI, E. L. Desenvolvimento de Técnicas de Diagnósticos da Corrosão em Pés de Torres de Linhas de Transmissão, por meio de Aplicações de Técnicas Eletroquímicas. 2004. 95 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR. 2004.

ANTON, N. B. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates - A review. *Journal of Controlled Release*, v. 128(3), p. 185-199. 2008.

ARAÚJO, R. E. Dano a Formação. Natal, RN: ebah, 2012 Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAhGHEAG/artigo-dano-a-formacao>>. Acesso em: 09 de jun. 2017.

BABADAGLI, T. Evaluation of the critical parameters in oil recovery from fractured chalks by surfactants injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 54(1-2), p. 43-54, 2006.

BABADAGLI, T., AL-BEMANI, A., BOUKADI, F., & AL-MAAMARI, R. A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 48(1-2), p. 37-52, 2005.

BENITA, M. B. Cationic submicron emulsions for pulmonary DNA immunization. *Journal of Controlled Release*, v. 100(1), p. 145-155, 2004.

BORGES, S. M. Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de biodiesel. 92f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2009.

BOUCHEMAL, K., BRIANÇON, S., PERRIER, E., & FESSI, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactan optimisation. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 280(1-2), p. 251-251, 2004.

BRADLEY, B. H., GIPSON, W. F., ODEH, S. A., SIZER, S. P., MORTADA, M., RAYMER, L. L., & SMITH, L. G. *Petroleum Engineering Handbook*. 3. ed. Richardson, TX, USA. 1992.

CAO, M; SONG, X; WANG, J; WANG, T. Adsorption of hexyl-a,w-bis(dodecyldimethylammonium bromide) gemini surfactant on silica and its effect on wettability. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 300, n. 2, p.519-525, 2006.

CAVALCANTI, E. R. Caracterização e aplicação de sistema micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal.

CHIESA, M., GARG, J., KANG, Y. T., & CHEN, G. Thermal conductivity and viscosity of water-in-oil nanoemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicothermal and Engineering Aspects*, v. 326(1-2), p. 67-72, 2008.

CURBELO, F. D. Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

CASTRO DANTAS, T. N., NETO, A. A., ROSSI, C. G., GOMES, D. A., & GURGEL, A. Use of microemulsion systems in the solubilization of petroleum heavy fractions for the prevention of oil sludge waste formation. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2312-2319, 2010.

DANTAS COSTA, S. E. Preparo de Arenitos Sintéticos e Estudo de suas Propriedades Para Uso na Recuperação Avançada de óleo. 89 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2016.

DONNEZ, P. *Essentials os Reservoir Engineering*. Paris: Technip, 2007.

ECONOMIDES, M. J., & NOLTE, K. G. *Reservoir Simulation*. New York: Schlumberger Dowel. 2000.

EVERDINGEN, A. F. The Skin effect and its influence on the productive capacity of well. *AIME*, 1953.

FITZGERALD, P. E. For Lake of a Whale. Unpublished notes on a history of Dowell, Houston, 1953.

FOX, R. W., & MCDONALD, A. T. *Introdução a mecânica dos fluídos*, LTC, 1998.

FRASCH, H. *Increasing the Flow of Oil Wells*, 1896.

GREEN, D. W., & ISAACS, E. E. Laboratory investigation on the use of foam forming surfactants during steam injection. *Petroleum Society of Canada*, June, 1986.

GREEN, D. W., & WILLHITE, G. P. Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME. Society Petroleum Engineers, 1998.

GUARACIARA, C. TENSOATIVOS: UMA ABORDAGEM BÁSICA E PERSPECTIVAS PARA APLICABILIDADE INDUSTRIAL. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédia, Natal, v. 25, p. 73-85, 2006.

GUARACIARA, C., NEUMA, T., EVELINO, A., & APARECIDA, M. Microemulsões: Uma Abordagem Básica e Perspectivas. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédia, Natal, v. 26, p. 45-66, 2007.

HUNTER, R. J. Introduction to Modern Colloid Science. New York: Oxford University Press. 1992.

HURST, W. Establishment of the slyn effect and its impediment to fluid flow into a wellbore. The Petroleum Engineers, october, 1953.

JEIRANI, Z., MOHAMED, B., ALI, B. S., NOOR, M., SEE, C. H., & SAPHANUCHART, W. Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery. Industrial Crops and Products, v. 43(0), p. 6-14, 2013.

KALFAYAN, L. Production Enhacment with Acid Stimulation. Tulsa: Penn Well Corporation, 2000.

KALFAYAN, L. Production enhancement with acid stimulation. 2 ed. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Corporatio, 2008.

KNOX, J. A., POLLOCK, R. W., & BEECROFT, W. H. The chemical retardation of acid and how it can be utilized. 15th Annual Technical Meeting. Calgary: [s.n.] 1994.

LACHMAN, L. L. Teoria e prática na industria farmacéutica, Fundação Calouste Gullbenkian. 2001.

LEAL-CALDERON, F. S. Emulsion Science: Basic Principles. New York - NY, Springer. 2007.

LEMOSENNA, E. N., DAIANE. Preparo e caracterização de suspensões coloidais de nano carregadores lipídicos contendo resvaretrol destinados à administração cutânea, Química Nova, v. 34(3), p. 408-413, 2011.

LEVITT, D. B. Indentification and evaluation of perfomace EOR surfactants, 2006.

LINDMAN, B., & DANIELSSON, I. The definition of microemulsion. *Colloids and Interface Science*, n. 3, p. 391-392, 1981.

LUZ, A. P., RIBEIRO, S., & PANDOLFELLI, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica* 54, São Paulo, p. 174-183, 2008.

MACHADO, A. C. Estudo da Acidificação em Rochas Carbonáticas Utilizando Microtomografia por Transmissão de Raios X. 2016. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

MACHADO, J. C. Reologia e escoamento de fluídos - ênfase na indústria do petróleo. Interciência: Petrobras, Rio de Janeiro - RJ, 2002.

MOURA, J. S., SILVA, M. D., MIRANDA, P. P., FERRO, T. P., SILVA, J. S., & SILVA, G. S. CORROSÃO: COLUNAS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO. *Ciências exatas e Tecnológicas*, Maceió, v. 3, n. 1, p. 65-74, 2015.

MYERS, D. *Surfactant Science and Technology*. New Jersey: John Wiley & Sons. 2006.

NEMEN, D., LEMOS-SENNA, E. Reologia e escoamento de fluídos - ênfase na indústria do petróleo. Interciência: Petrobras, Rio de Janeiro - RJ, 2002. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DESUSPENSÕES COLOIDAIIS DE NANOCARREADORES LIPÍDICOS CONTENDO RESVERATROL DESTINADOS À ADMNISTRAÇÃO CUTÂNEA. *Química Nova*, Florianópolis, v. 34, n. 3, p. 408-413, 2011.

NOBREGA, T. S. Aplicação de Nanoemulsão Ácida em Acidificação de Poços Petrólíferos. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

OLIVEIRA, A. C. Avaliação da Aplicação em Microemulsão, Nanoemulsão e Solução de Tensoativos na Recuperação Avançada de Petróleo. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN. 2015.

OLIVEIRA, P. F. Desenvolvimento e avaliação de nanoemulsões na remoção de petróleo de sistemas particulados. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Microemulsions: An overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 18, n. 4, p. 301-367, 1997.

RHEIN, L. D. *Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics*, CRC Press, 2007.

RIBEIRO, M. G. *Geofísica de Poço na Delimitação do Dano à Formação Produtora de Petróleo Causado pela Invasão da Lama de Perfuração*. 2007. 117 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Reservatório) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro.

ROBERTO, E. C. *Caracterização e aplicação de sistemas micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão*. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010.

ROBERTS, A. P., & ALLEN, T. O. *Productions Operations*. 2. ed. Tulsa Oklahoma: OGCI, 1982.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. D., & XAVIER, J. A. *Engenharia de Reservatório de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

SANTANA, V. C., CURBELO, F. D., DANTAS, T. N., NETO, A. A., ALBUQUERQUE, H. S., & GARNICA, A. I. Microemulsion flooding for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 66(3-4), p. 117-120, 2009.

SANTOS, E. S., & FERREIRA, F. H. Wellbore Stability Model for Standalone Liner Completed Wells in Carbonate Reservoir Subjected to Acidizing Jobs. *Dissolution-Induced Mechanical Weaking Model*. In: *Offshore Technology Conference, OTC Brasil*, 27-29 October, Rio de Janeiro, Brazil, 2015.

SHECHTER, R. S. *Oil Well Stimulation*, Prentice Hall, New Jersey.

D.J. SHAW, "Introdução à Química dos Colóides e Superfícies", Ed. USP, 1975.

SILVA, P. R. *Transporte Marítimo de Petróleo e Derivados na Costa Brasileira: Estrutura e Implicações Ambientais*. 148 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

SMITH, C. F., & HENDRICKSON, A. R. Hydrofluoric Acid. *Stimulation of Sandstone Reservoirs*. SPE, February, 1965.

SOARES, A. P. *Aplicação de Microemulsão na Recuperação de Petróleo de Reservatórios Carbonáticos*. 2012. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de

Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, I. A., PRETI, D. F., & NETO, J. C. Adsorção competitiva de inibidor de corrosão usado em poços de perfuração de petróleo sobre aço, esmectita e arenito. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 1, 2009.

SOUZA, T. T. Nanoemulsões aplicada a recuperação de petróleo. 98f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2013.

STANDNES, D. C., & AUSTAD, T. Wettability alteration in chalk. 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 28, p. 123-143, 2000.

STANDNES, D. C., & AUSTAD, T. Wettability alteration between cationic surfactants and carboxylates as a key factor in wettability alteration from oil-wet conditions, 2003.

TEIXEIRA, E. R. Influência da acrilamida e da poliacrilamida em sistemas microemulsionados visando aplicação na recuperação avançada de petróleo. Dissertação (Mestrado), Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2012.

THOMAS, J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., VEROTTI, C. F., XAVIER, J. A., MACHADO, J. C., BARRAGAN, R. V. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TUPÃ, P. P. Aplicação de Sistemas Microemulsionados Ácidos em Acidificação de Poços. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

VALE, T. Y. Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para recuperação de petróleo. 2009. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

VELOSO, Y. Método de recuperação avançada de petróleo utilizando glicerina bruta e polímeros. Ciências exatas e tecnológicas, Aracaju, v. 2, p. 37-48, 2014.

VIANA, E. O. Utilização da Perfilagem de Poços para a Caracterização Geofísica do Campo Namorado. 2017. 74 f. Trabalho de conclusão de curso - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio grande do Norte.

WANDERLEY NETO, A. O. Aplicação de sabões de ácidos graxos epoxidados como inibidores de corrosão em oleodutos. 2009. 224 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

WENNERSTROEM, H.; SOEDERMAN, O.; OLSSON, U.; LINDMAN, B. Macroemulsions versus microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 123-124, p. 13-26, 1997.

WILLIAMS, B. B., GIDLEY, J. L., & SCHWCHTER, R. S. *Acidizing Fundamentals*. New York: SPE, 1979.

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilization, and related emulsification processes. VIII. Effect of constitution on amphiphilic properties, v. 44, p. 463-471, 1948.

WOLYNEC, S. *TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM CORROSÃO*. São Paulo: USP (Edusp), 2003.

World, F. E. Dispersões Coloidais: Emulsão e Espuma. Disponível em: <http://foodengineeringworld.blogspot.com.br/2012/06/emulsoes-e-espumas-quem-e-quem.html>. Acesso em: 08 de Dezembro de 2017. 2012.